

Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren

Vom Fachbereich der Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Phys. Torsten Finnberg

geboren am 16.5.1971

in Hamburg

Erstgutachter: Prof. Dr. H. von Seggern

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Ortner

Tag der Einreichung: 14.07.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 16.11.2004

Darmstadt 2004

D17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Ladungstransport	9
2.1.1	Hopping-Transport	10
2.1.2	Haftstellen	11
2.2	Injektion	11
2.3	MOS-Transistoren	14
2.3.1	Aufbau	15
2.3.2	Kennlinien	16
2.3.3	Bestimmung der Kenngrößen	19
	Bestimmung der Beweglichkeit und Schwellspannung	19
	Bestimmung des Gate-Voltage-Swing	20
	On/Off-Verhältnis	21
2.4	Dioden aus organischen Halbleitern	21
2.4.1	SCLC-Gleichungen	23
3	Experimentelle Grundlagen	27
3.1	Materialien	27
3.1.1	Präparation der Transistoren	29
3.1.2	Präparation der Dioden	29
3.2	Transistor-Messplatz	31
3.3	Diodenmessplatz	32

3.4	Vakuum- und Transfersystem	33
3.4.1	Aufdampfkammern	34
3.4.2	Probenheizung	35
3.4.3	Transfershuttle	36
3.5	Thermisch stimulierte Ströme	37
3.5.1	TSC-Messaufbau	38
3.6	Rasterkraftmikroskopie	40
3.7	Roentgenphotoelektronenspektroskopie	41
4	Untersuchungen zur Injektion	45
4.1	XPS-Analyse der Substratoberfläche	45
4.2	Elektrische Charakterisierung	50
4.3	Modellierung des Injektionswiderstandes	52
5	Sublimation	57
5.1	Transistor-Kennlinien	57
5.2	Untersuchung der Fallenverteilung	59
5.2.1	Aufbau der Dioden	59
5.2.2	Analyse der TSC-Spektren	61
5.2.3	Energetische Lage der Lochfallen	63
5.2.4	Dichte der Lochfallen	63
5.3	Massenspektroskopie von Verunreinigungen	66
6	Morphologie	69
6.1	Einleitung	69
6.1.1	Materialwahl	69
6.2	Polarität der SiO ₂ -Oberfläche	70
6.3	Einfluss der SiO ₂ -Polarität auf Perylen-OFETs	71
6.4	Schichtwachstum an der Grenzfläche	74
6.4.1	Morphologie	76
6.4.2	In-Situ-Kennlinien	78

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
6.5 Perkolation	79
6.5.1 Monte-Carlo-Simulation	82
Modell des Filmwachstums	82
Modell des Ladungstransports	83
7 Zusammenfassung	89
A Programmlisting	99

Kapitel 1

Einleitung

Der Transistor ist eines der fundamentalsten Bauteile in der Elektronik. Er findet Anwendung als elektrisch steuerbarer Schalter, elektrisch regelbarer Widerstand und als Basiselement in Verstärkerschaltungen. Nach der Erfindung des ersten Transistors auf Basis des kristallinen Halbleiters Germanium durch Bardeen und Brattain [BB48] fand der Transistor weite Verbreitung in allen Bereichen der Elektronik. Die Weiterentwicklung des konzeptionell einfacheren Feldeffekttransistors [KA60] ermöglichte einen großen Fortschritt in der Digitalelektronik. Dabei war und ist das bevorzugte Material zum Aufbau von Transistoren kristallines Silizium mit einer Beweglichkeit für Elektronen von $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur [Sze81]. Die aufwendige Herstellung von hochreinem, einkristallinen Silizium erschwerte allerdings den Einsatz von Feldeffekttransistoren auf anderen Substraten wie zum Beispiel Glassubstraten für Displayanwendungen. Dieses wurde durch die Entwicklung des Feldeffekttransistors auf Basis von amorphen Silizium durch Neudeck [NK76] möglich, da die Prozesstemperaturen unterhalb des Glaspunktes von Siliziumdioxid liegen [Str98]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger μ in solchen Transistoren ist mit etwa $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deutlich geringer als in kristallinem Silizium [Kat99, Sam98]. Ein weiterer Nachteil dieser Technologie liegt jedoch in den relativ hohen Fabrikationskosten sowie der Nichtverwendbarkeit von polymeren Substraten. Dieses verhindert die Herstellung von flexiblen Displays, den Einsatz für Smart-Cards oder für Verbraucherelektronik wie Bar-Code-Tags.

Solche Anwendungen können heute jedoch durch die Entwicklung von neuartigen organischen Halbleitern und leitfähigen Polymeren realisiert werden. Letztere Materialien gehen zurück auf Pionierarbeiten von Heeger, McDiarmid und Shirakawa [Hee01], die im Jahre 2000 mit den Nobelpreis ausgezeichnet wurden.

In den 80er Jahren wurden nach dem Nachweis eines Feldeffekts in Polyacetylen durch Ebisawa et al. [EKN83] erstmals Feldeffekttransistoren auf Basis organischer Halbleiter wie Luthetium-bisphthalocyanin von Madru et al. [MGS⁺87] oder Polyacetylen von Broughes et al. [BJF88] demonstriert. In der nachfolgenden Entwicklung stand vor allem die Erhöhung der anfangs sehr geringen Beweglichkeiten im Vordergrund. So konnte an Einkristallen aus α -Sexithiophen von Horowitz et al. [HGY⁺96] eine Beweglichkeit von ($\mu = 0.75 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) erzielt werden. Gundlach et al. [GLJ01] erreichten eine Beweglichkeit von $\mu = 0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an aufgedampften dünnen Schichten aus Pentacen. Die hier zitierten Werte sind vergleichbar mit der Beweglichkeit in amorphem Silizium.

Parallel erfolgte die Entwicklung von Feldeffekttransistoren aus rein organischen Materialien auf flexiblen Kunststoffsubstraten. Der erste „All-Organic-FET“ wurde von Garnier et al. [GHPF90] präsentiert und basiert auf α -Sexithiophen, allerdings als Schönheitsfehler noch mit metallischen Kontakten. Drury et al. [DMH⁺98] veröffentlichten erste Schaltkreise mit Leiterbahnen auf Basis leitfähiger Polymere, deren Taktfrequenzen in der Folgezeit auf 2 kHz erhöht werden konnten [GGdL00]. Auf Basis des polymeren Halbleiters P3HT (poly-3-hexyl-thiophen) mit metallischen Kontakten und auf einem flexiblen Polyestersubstrat konnten Fix et al. [FUFC02] einen siebenstufigen Ringoszillator mit Taktfrequenzen von 106 kHz realisieren. Desweiteren gelang auch die Integration von organischen Feldeffekttransistoren und lichtemittierenden organischen Dioden durch Sirringhaus et al. [STF98].

Trotz der Fortschritte in der Technologie der organischen Feldeffekttransistoren sind viele grundlegende Prozesse in realen Bauteilen nur unvollständig verstanden. Der Hauptgrund hierfür liegt in dem Auftreten von Haftstellen in realen Materialien. Unter Haftstellen versteht man lokalisierte Zustände mit einer hohen Verweildauer für Ladungsträger. Diese Zustände behindern daher den Ladungstransport. Gründe für das Auftreten dieser

Zustände sind vor allem chemische Verunreinigungen und Fehlordnungen in der Struktur der organische Transportmaterialien. Für ein tiefergehendes Verständnis des Zusammenhangs zwischen Haftstellen und Ladungstransport ist es notwendig, die energetische Verteilung der Fallen und Transportzustände im organischen Materialien sowie deren Morphologie zu bestimmen.

Das Ziel dieser Arbeit ist somit die Aufklärung des Einflusses von Haftstellen in organischen Halbleitern auf den Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren. Spezielle Schwerpunkte liegen in der Bestimmung der Zusammenhänge zwischen chemischen Verunreinigungen sowie dem Wachstumsverhalten auf die energetische Verteilung der Haftstellen und den elektronischen Transport.

Als Abschluss dieser Einführung folgt eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen, der verwendeten experimentellen Methoden sowie die Vorstellung einer kurzen Gliederung der Arbeit und der darin enthaltenen Messungen.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Halbleitertechnik der TU Darmstadt wurde die Entwicklung eines Substrates zur Präparation von Feldeffekttransistoren auf Basis organischer Halbleiter durchgeführt. Für diese Substrate wurde eine Methode zur Reinigung sowie eine Behandlung zur Einstellung der Polarität der Oberfläche entwickelt. Auf diesen Substraten wurden mit Hilfe eines bestehenden Aufbaus zur Vakuumverdampfung die organischen Halbleitern abgeschieden. Diese Anlage wurde um eine Einrichtung zum Transfer der Proben ohne direkten Kontakt zur Laboratmosphäre sowie eine Heizung zur Variation der Substrattemperatur bei der Deposition erweitert. Die elektrische Charakterisierung der so präparierten organischen Feldeffekttransistoren erfolgte in einer dazu speziell entworfenen und aufgebauten Messapparatur.

Zur Charakterisierung der Materialien und Substrate wurden die Methoden der thermisch stimulierten Ströme, der Rasterkraftmikroskopie, sowie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der Massenspektroskopie zur Anwendung gebracht. Eine Materialaufreinigung erfolgte in einem Sublimationsofen. Als theoretische Methode wurde die Monte-Carlo-Simulation zur Modellierung des Ladungstransports herangezogen.

Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen zum Aufbau und zur Funktion von Feldeffekttransistoren und Dioden auf Basis organischer Halbleiter vorgestellt. Des Weiteren wird auf die Mechanismen des Ladungstransports und der Injektion von Ladungsträgern in organischen Halbleiter eingegangen. Die experimentellen Grundlagen sind in Kapitel 3 gegeben. Vorgestellt wird der Aufbau der Substrate und der Präparationsmethoden sowie die dazu verwendeten Vakuumanlagen. Im Anschluss wird eine kurze Einführung in die Grundlagen der verwendeten Meßmethoden gegeben. Kapitel 2.1 stellt die Ergebnisse des Einflusses von Adsorbaten an der Oxidgrenzfläche auf den Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren vor. Auf den Zusammenhang zwischen chemischen Verunreinigungen und dem Ladungstransport sowie der energetischen Verteilung von Haftstellen wird in Kapitel 5 eingegangen. In Kapitel 6 wird der Einfluss der Morphologie auf den Ladungstransport am Beispiel von Perylen gezeigt und die Ergebnisse mit einer Monte-Carlo-Simulation beschrieben. Kapitel 7 fasst die erzielten Ergebnisse zusammen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des Ladungstransports in Bauelementen basierend auf organischen Halbleitern skizziert. Speziell eingegangen wird auf den Ladungstransport und die Injektion von Ladungsträgern aus Metallen. Am konkreten Bauteil wird danach eine Einführung in die Funktionsweise des Feldeffekt-Transistors gegeben. Dabei liegt der Schwerpunkt auf dem Aufbau und der Funktionsweise des sogenannten MOS-Transistors (engl.: *Metal Oxide Semiconductor*). In diesem Abschnitt werden ebenfalls die Methoden zur Auswertung der Strom-Spannungs-Charakteristiken eines Transistors vorgestellt. Zum Abschluss folgt eine Darstellung der Funktionsweise von auf organischen Halbleitern basierenden Dioden mit einer Herleitung der wichtigsten Gleichungen für raumladungsbegrenzte Ströme.

2.1 Ladungstransport

In anorganischen Halbleitern kommt es üblicherweise zu einer starken Austauschwechselwirkung der Elektronen bedingt durch die starke kovalente Bindung. Dies führt bei Translationsinvarianz, wie sie in Kristallen gegeben ist, zu einer Delokalisierung der Ladungsträger über den gesamten Festkörper und damit verbunden zu einer Aufspaltung der Energieniveaus zu Bändern mit einer Breite von ca. 5 eV. Die Beweglichkeit der Ladungsträger μ ist dabei durch die Bandkrümmung gegeben. Für kristallines Silizi-

um ergibt sich bei Raumtemperatur eine Beweglichkeit für Elektronen von $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Sze81].

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleitern liegen im kristallinen Fall als Molekulkristalle vor. Dabei sind die Atome innerhalb der Moleküle kovalent gebunden, wodurch es zur Ausbildung von Molekülorbitalen kommt. Die mit dem Orbitalüberlapp verbundene Bandaufspaltung liegt der Größenordnung von 10 meV [CCB01, SC94, PS82]. Der Überlapp ist so gering, da es sich bei den Molekülorbitalen um abgeschlossene Orbitale handelt. Die damit verbundene Ladungsträgerbeweglichkeit liegt typischerweise bei $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur [SC94, PS82, Kar85]. Die energetisch höchsten besetzten Molekülorbitale, auch als HOMO (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*) bezeichnet, bilden das Analogon zum Valenzband und die energetisch niedrigsten Molekülorbitale, auch als LUMO (engl.: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) bezeichnet, das Analogon zum Leitungsband.

Die deutlich schmälere Bänder bei den Molekulkristallen führen dazu, dass der Einfluss der Phononen nicht mehr als kleine Störung betrachtet werden darf. Dies zeigt sich zu Beispiel in der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für delokalisierten Transport. Bei anorganischen Halbleitern gilt (unter Vernachlässigung von Störstellen) eine Relation der Form $\mu \propto T^{-1.5}$. Für Molekulkristalle gilt eine ähnliche Relation, allerdings treten hier eine Vielzahl von Exponenten im Bereich von 0.5-3 auf, welche durch den Einfluß von Phononen verursacht werden. Dieser wird durch die Einführung eines Quasiteilchens, des sogenannten kleinen Polarons beschrieben.

2.1.1 Hopping-Transport

Für den Fall, dass keine Translationsinvarianz vorliegt, ist die energetische Verteilung der HOMO/LUMO-Niveaus nicht mehr monoenergetisch, sondern durch statistische strukturelle Defekte gaußförmig verteilt. Dies führt dazu, dass der Ladungsträger auf einem Molekül lokalisiert wird und nur unter thermischer Aktivierung oder Tunneln auf ein anderes Molekül transferiert werden kann, was in der Summe zu einer thermisch aktivierten

Beweglichkeit führt:

$$\mu(T) = \mu_0 e^{-E_A/kT} \quad (2.1)$$

mit einer Aktivierungsenergie E_A und der Boltzmannkonstante k . Dabei gilt die Randbedingung $\mu_0 = \mu(T = 0)$. Da in diesem Bild ein lokalisierter Ladungsträger von Molekül zu Molekül springt, wird dieser Transport als Hopping-Transport (engl.: to hop für springen) bezeichnet.

2.1.2 Haftstellen

Ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern kann es durch strukturelle Defekte [SC94] oder chemische Verunreinigungen [KKM⁺99] zur einer Behinderung des Ladungstransportes durch energetische Abweichungen der HOMO/LUMO-Niveaus von Matrixmolekül und Störmolekül kommen. Befindet sich der Ladungsträger auf einem um E_{tr} energetisch niedrigeren Niveau, so muss dieser zum weiteren Transport thermisch aktiviert werden. Dieses führt zu einer Verweilzeit t_{tr} in diesem Niveau nach

$$t_{tr} = \frac{1}{\nu_0 e^{-E_{tr}/kT}} \quad (2.2)$$

mit der attempt-to-escape-frequency ν_0 . Eine einfache Abschätzung ergibt bei Raumtemperatur für eine Energiedifferenz von $E_{tr}=0.2$ eV eine Erhöhung der Verweildauer um einen Faktor $t_{tr}\nu_0 \approx 3 \cdot 10^3$. Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff beträgt dieser Faktor sogar $t_{tr}\nu_0 \approx 1 \cdot 10^{13}$. Solche Zustände werden auch als Haftstellen oder Fallen (engl.: traps) bezeichnet. Sie können einen wesentlichen Einfluss auf den Ladungstransport ausüben.

2.2 Injektion

Organische Halbleiter weisen üblicherweise höhere Bandlücken von 2-3 eV als gebräuchliche anorganische Halbleiter mit 0.6-3.2 eV auf. Dadurch liegt eine geringere intrinsische Leitfähigkeit auf Grund der geringeren Dichte intrinsischer Ladungsträger vor. Im Falle von Pentacen mit einer Bandlücke von 2.2 eV [SC94] ergibt sich bei Raumtemperatur

für die Dichte der intrinsischen Ladungsträger ein Wert von $2.2 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$ im Gegensatz zu Silizium von $1.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Bei geringen Ladungsträgerdichten wie in undotierten organischen Halbleitern spielt die Störung der Ladungsträgerdichte durch Injektion von Ladungsträgern eine wesentliche Rolle für die Funktionsweise elektronischer Bauelemente. Zusätzlich zur Beeinflussung der Ladungsträgerdichte können injizierende Kontakte einen elektrischen Widerstand darstellen und somit eine Auswirkung auf den Potentialverlauf und damit auf den Stromfluss im Bauteil zeigen. Ist dies nicht der Fall spricht man von einem ohmschen Kontakt. Der weitaus wichtigste Fall ist die Injektion von Ladungsträgern aus einem Metall in einen organischen Halbleiter. Dabei gehen Elektronen (Löcher) aus der Nähe des Fermi-Niveaus des Metalls in das HOMO (LUMO) des organischen Halbleiters über. Dazu muss der Ladungsträger im Allgemeinen eine energetische Barriere überwinden. Der im Rahmen dieser Arbeit wichtigste Mechanismus der Injektion ist die Überwindung der Barriere durch thermische Anregung. Die Injektion durch Tunneln der Ladungsträger durch eine feldabhängige Barriere, beschrieben im Modell von Fowler und Nordheim [KH81] wird erst bei sehr hohen Feldstärken oder tiefen Temperaturen relevant, daher wird auf diese Injektion nicht weiter eingegangen. Abbildung 2.1(a) zeigt die Lage der Energieniveaus an einem Kontakt zwischen einem Metall und einem Halbleiter. Die für die Injektion von Elektronen in den Halbleiter relevante Energiebarriere Φ_B berechnet sich unter idealen Bedingungen aus $\Phi_B = \Phi_A - \Phi_M$, also der Differenz zwischen der Elektronenaffinität des Halbleiters Φ_A und der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M . Für den Fall der Injektion von Löchern ist die Elektronenaffinität durch die Ionisationsenergie I_P zu ersetzen. Nach dem Modell von Richardson [KH81] ist der Strom j_0 durch eine solche Barriere mittels thermischer Injektion in feldfreien Fall gegeben durch:

$$j_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

mit der Richardson-Konstante $A = \frac{4\pi m_{eff} k_B^2}{h^3}$. Die effektive Masse m_e des Elektrons wird hierbei meist als die Ruhemasse des Elektrons angenommen. Dieses Modell muß für den Fall eines äußeren elektrischen Feldes modifiziert werden. Ein Ladungsträger im Halbleiter mit Abstand x von der Grenzfläche influenziert im Metall eine Bildladung mit

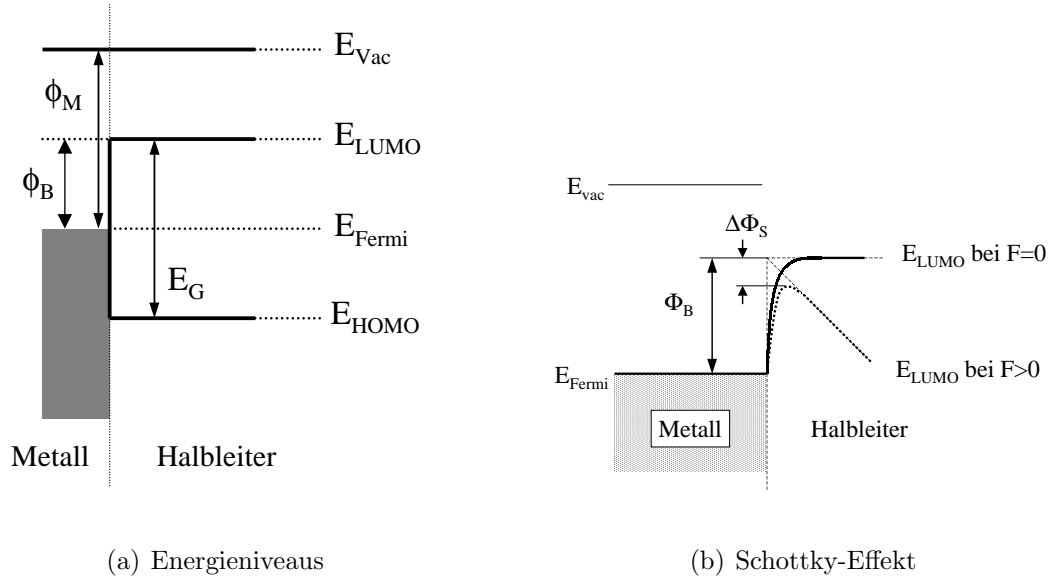


Abbildung 2.1: (a): Lage der Energieniveaus an einem Metall-Halbleiterkontakt. Dabei bezeichnet E_G die Breite der Bandlücke und E_{LUMO} und E_{HOMO} die Lage des LUMO- und des HOMO-Niveaus. Die Differenz der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M und der Lage des LUMOs ergibt Φ_B , die Höhe der Barriere für die Injektion von Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter. E_{Fermi} bezeichnet das Fermi-Niveau und E_{Vac} das Vakuum-Niveau. Zusätzlich mögliche Effekte wie Bandverbiegung und eine Dipolschicht wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. (b): Absenkung Φ_S einer Injektionsbarriere auf Grund eines äußeren elektrischen Feldes F . Durchgezogene Kurve: Coulombpotential zwischen den Bildladungen, gestrichelte Linie: Potential des externen Feldes F , gepunktete Kurve: aus der Überlagerung des Bildladungspotentials und des externen Potentials resultierender Potentialverlauf. Weitere Bezeichnungen wie in Abbildung (a).

dem Abstand $-x$. Durch die Überlagerung des Coulombpotentials der Wechselwirkung zwischen den Bildladungen und des Potentials des externen elektrischen Feldes F kommt es zu einer Absenkung der Barriere, den sogenannten Schottky-Effekt. Abbildung 2.1(b) verdeutlicht den Effekt graphisch. Diese Absenkung um einen Wert Φ_S berechnet sich aus:

$$\Phi_S = \beta F^{1/2} \quad (2.4)$$

mit $\beta = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$, wobei ϵ die Dielektrizitätszahl des Halbleiters und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante bezeichnet. Durch Einsetzen in Gleichung 2.3 erhält man die Gesamtstromdichte j zu:

$$j = j_0(T) \exp\left(-\frac{\beta\sqrt{F}}{k_B T}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta\sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

2.3 MOS-Transistoren

Allgemein stellt ein Transistor ein elektronisches Schaltelement dar, bei welchem der Strom zwischen zwei Kontakten durch Anlegen einer Spannung an einem dritten Kontakt gesteuert werden kann. Zunächst wird der allgemeine Aufbau eines Feldeffekt-Transistors vorgestellt. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf die sogenannten MOSFETs (engl.: *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). Andere Bauformen wie der JFET oder der MESFET¹ sind im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant, daher wird auf diese nicht weiter eingegangen. Prinzipiell zeigen sie jedoch ein ähnliches Verhalten wie die MOSFETs. Zudem lässt sich das Prinzip der MOSFETs leichter auf die für Displayanwendungen wichtige Dünnschichtarchitektur übertragen. Weiterführende Details sind in [Sze81] nachzulesen.

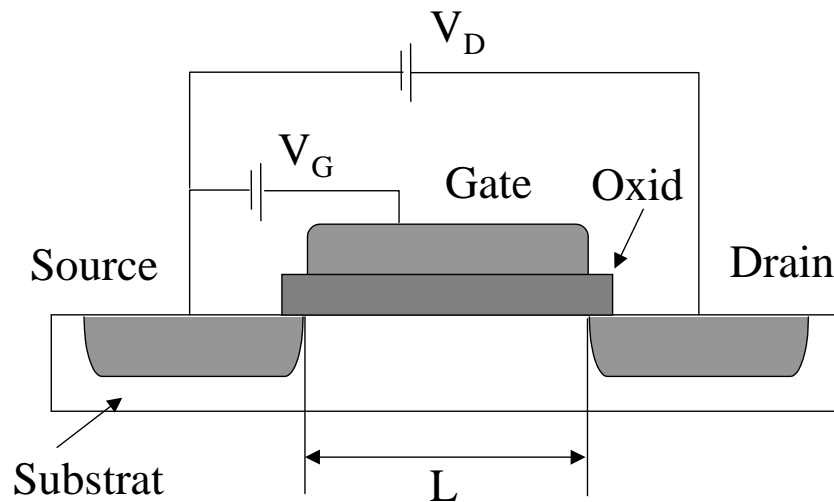


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines konventionellen MOSFETs auf einem halbleitenden Substrat mit Gatelänge L und Verschaltung der Drainspannung V_D und der Gatespannung V_G .

2.3.1 Aufbau

Abbildung 2.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines konventionellen anorganischen MOSFETs. Die elektrischen Kontakte werden hier mit Source, Drain und Gate bezeichnet. Durch Anlegen einer Spannung an den Gatekontakt wird die Ladungsträgerdichte im Halbleiter an der Grenzfläche zum Isolator zwischen den Source- und Drainkontakten durch Influenz moduliert. Auf diese Weise kann der Stromfluß zwischen den Source- und Drainkontakten gesteuert werden. Der Sourcekontakt wird dabei als gemeinsamer Bezugspunkt für die Spannungen gewählt. In einem p-dotierten Substrat aus kristallinem Silizium werden, z.B. durch Ionenimplantation, die stark n-dotierten Source- und Drainkontakte mit einer Breite W , der sogenannten Kanalbreite, und in einem Abstand L , der sogenannten Kanallänge, erzeugt. Auf den Bereich zwischen diesen beiden Kontakten, dem sogenannte Gate, wird eine Oxidschicht abgeschieden, auf welche der metallische Gatekontakt aufgebracht wird.

¹JFET, engl.: *Junction Field Effect Transistor*. MESFET, engl.: *MEtal Semiconductor Field Effect Transistor*.

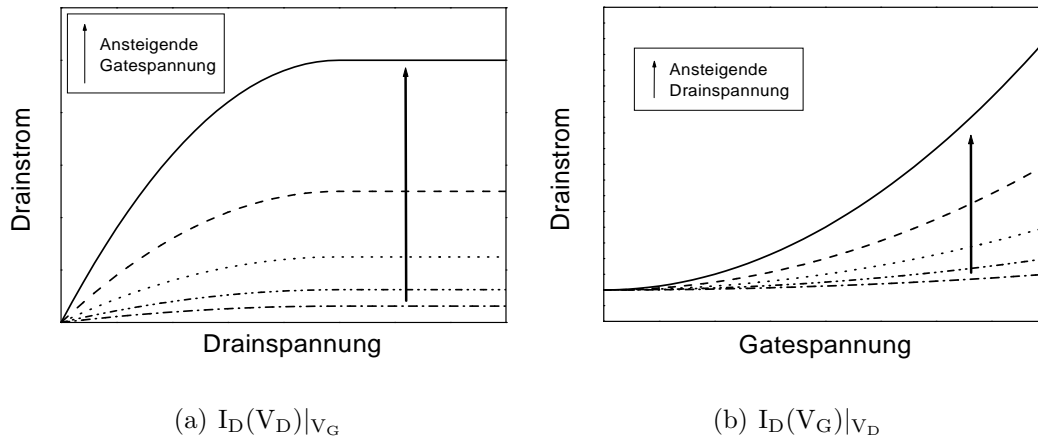


Abbildung 2.3: Schematische Kennlinienfelder eines konventionellen anorganischen MOSFETs. (a): Ausgangskennlinienfeld, (b): Transferkennlinienfeld.

2.3.2 Kennlinien

Im Folgenden wird eine Herleitung der elektrischen Kennlinien eines MOSFETs sowie die Extraktion von materialspezifischen Größen wie Beweglichkeit und Fallendichte aus diesen Kennlinien gegeben. Die Strom-Spannungs-Kennlinien eines MOSFETs werden üblicherweise eingeteilt in die Ausgangskennlinie und die Transferkennlinie. Bei ersterer wird bei konstanter Spannung am Gatekontakt, der sogenannten Gatespannung (V_G), der Strom zwischen Source und Drainkontakt, kurz Drainstrom (I_D), in Abhängigkeit von der Spannung zwischen Source und Drain, kurz Drainspannung (V_D) aufgetragen. Bei der Messung der Transferkennlinie wird die Rolle von Drain- und Gatespannung vertauscht. Abbildung 2.3 zeigt typische Ausgangskennlinien sowie Transferkennlinien eines konventionellen anorganischen MOSFETs.

Die Ausgangskennlinie kann für $V_D \ll V_G$ qualitativ durch folgendes Modell verstanden werden. Die Oxidschicht über dem Gate fungiert als Dielektrikum eines Kondensators der Kapazität C , mit dem Gatekontakt und dem Gate als Kondensatorplatten. Durch das Anlegen einer Spannung V_G am Gatekontakt wird eine Ladung Q am Gate nach $Q = CV_G$ beeinflusst. Dadurch wird die Leitfähigkeit des Gategebietes moduliert. Die Kanallänge wird im Folgenden mit L , die Kanalbreite mit W bezeichnet. Für die am Ort

x mit dem Potential $V(x)$ innerhalb des Kanals influenzierte differentielle Ladung gilt:

$$dQ = \frac{C}{L} (V_G - V(x)) dx \quad (2.6)$$

Der Drainstrom I_D berechnet sich aus

$$I_D = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dQ}{dx} v = \frac{dQ}{dx} \mu \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.7)$$

durch Einsetzen von Gleichung 2.6 und Integration über x von $x = 0$ bis $x = L$ unter Berücksichtigung der Randbedingungen $V(0) = 0$ und $V(L) = V_D$ zu:

$$I_D = \frac{\mu C_i W}{L} \left(V_G V_D - \frac{V_D^2}{2} \right) \quad (2.8)$$

Dabei wurde die Kapazität pro Fläche $C_i = C/(WL)$ eingeführt.

Der Transistor zeigt bei kleinen Drainspannungen ($V_D \ll V_G$) das Verhalten eines ohmschen Widerstandes, dessen Leitfähigkeit proportional zur Gatespannung ist.

$$I_D = \frac{\mu C_i W}{L} V_D V_G \quad (2.9)$$

Für den Fall $V_D = V_G$ ist die am Gate in der Nähe des Drainkontaktes influenzierte Ladungsträgerdichte gleich null. Hier wird der sogenannte Pinch-Off oder Abschnürpunkt erreicht und das hier skizzierte Modell verliert sein Gültigkeit. Eine weitere Erhöhung der Drainspannung führt zu keiner weiteren Erhöhung des Drainstroms, da es gleichzeitig zu einer Abnahme der von der Drainspannung getriebenen Ladungsmenge kommt, wodurch ein konstanter Drainstrom resultiert. Der Transistor operiert im sogenannten Sättigungsbereich. In diesem Bereich ist für konstante Drainspannung der Drainstrom quadratisch von der Gatespannung abhängig. Dies kann aus Gleichung 2.8 unter Annahme von $V_G = V_D$ leicht eingesehen werden. Es ergibt sich:

$$I_D = \frac{\mu C_i W}{2L} V_G^2 \quad (2.10)$$

Die obigen Argumente sind nur gültig für nicht zu kleine Gatespannungen. Unterhalb einer Schwellspannung verläuft der Drainstrom exponentiell mit der Gatespannung. Zur Erklärung des Transistorverhaltens für Gatespannungen unterhalb der Schwellspannung, dem sogenannten Subthreshold-Bereich, wird im Folgenden ein einfaches Modell skizziert.

Ist die Konzentration der am Gate influenzierten Ladungsträger klein, wird der überwiegende Teil p_{tr} in Haftstellen lokalisiert. Es gilt also $p_{tr} = C_i V_G$. Freie Ladungsträger p_{fr} können dann nur durch thermische Anregung in Transportzustände gelangen. Für den Drainstrom ergibt sich daraus:

$$I_D \propto p_{fr} = p_{tr} e^{-E_F/kT} \quad (2.11)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Fermi-Niveau und der Gatespannung ist allgemein gegeben durch:

$$p_{tr} = C_i V_G = \int_{-\infty}^0 D_{tr} \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} dE \quad (2.12)$$

. Als Nullpunkt der Energie wird für Löcher die energetische Lage des HOMO's und für Elektronen die des LUMO's angenommen. Zur Vereinfachung wird im Folgenden von zwei Annahmen ausgegangen. Erstens wird die Fallendichte D_{tr} als unabhängig von der Energie angenommen und zweitens wird die Fermifunktion durch eine Stufenfunktion angenähert. Somit ergibt sich:

$$E_F = \frac{C_i}{D_{tr}} V_G + E_F^{(0)} \quad (2.13)$$

Die Energie $E_F^{(0)}$ repräsentiert die Lage des Fermi-Niveaus ohne angelegte Gatespannung und wurde als untere Integrationsgrenze angesetzt. Einsetzen von Gleichung 2.13 in Gleichung 2.11 ergibt den gesuchten Verlauf des Drainstroms für kleine Gatespannungen zu:

$$I_D \propto e^{-\frac{1}{kT} \frac{C_i}{D_{tr}} V_G} \quad (2.14)$$

. Zur Bestimmung der Haftstellendichte D_{tr} wird aus der Transferkennlinie der sogenannte Gate-Voltage-Swing S bestimmt, der definiert ist durch [Sze81]:

$$S = \frac{dV_G}{d \log I_D} \quad (2.15)$$

. Die Anwendung dieser Definition auf die aus dem oben skizzierten Modell abgeleitete Gleichung für den Drainstrom 2.14 führt zu der Beziehung:

$$D_{tr} = \frac{C_i}{\ln 10 e k T} S \quad (2.16)$$

Zum Abschluß der Herleitung des Zusammenhangs zwischen der Fallendichte D_{tr} und dem Gate-Voltage-Swing S ist zu erwähnen das es sich bei der hier betrachteten Fallendichte um eine Dichte pro Fläche und pro Energie handelt.

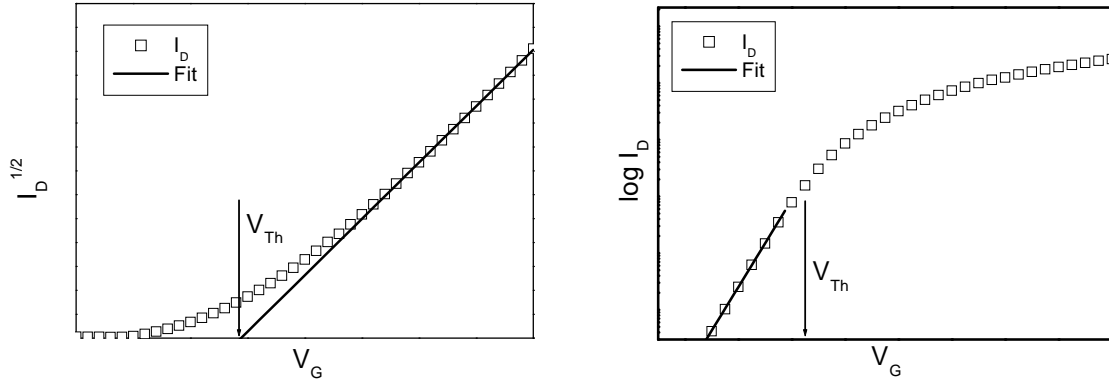
Wie bereits oben erwähnt, wird die Gatespannung, bei welcher der Übergang vom Subthreshold-Bereich zum eigentlichen Driftstrom erfolgt, als Schwellspannung bezeichnet. Die Interpretation dieser Größe ist nicht trivial. Sind Haftstellen mit der Flächendichte N_{tr} im organischen Halbleiter präsent, so müssen diese erst besetzt sein, bevor ein Transport im Kanal erfolgen kann. Dazu muß das Fermi-Niveau durch Anlegen einer ausreichend großen Gatespannung V_{Th} zu Werten oberhalb der Energie der Haftstellen verschoben werden. Diese Spannung ist dann gegeben durch: $Q = eN_{tr} = C_i V_{Th}$. Damit kann eine Abschätzung der Fallendichte aus der Schwellspannung erfolgen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Transistoren treten jedoch unbeabsichtigte Dotierungen auf, die eine Leitfähigkeit des organischen Halbleiters auch bei $V_G = 0$ verursachen. Dieses führt zu einem Einsetzen des Transistors bereits bei kleineren Gatespannungen, wobei für eine Ladungsträgerkonzentration von p_{dot} unter Vernachlässigung von Haftstellen gilt dass $Q_{dot} = ep_{dot} = C V_{Th}$ analog zu dem oben skizzierten Fall beschrieben werden kann. Dotierung und Haftstellen wirken sich also gegenläufig auf die Schwellspannung aus. Diese Tatsache erschwert die Interpretation dieser Kenngröße in der Praxis maßgeblich.

2.3.3 Bestimmung der Kenngrößen

Aus den Kennlinien des Transistors können verschiedene Kenngrößen ermittelt werden. Die in dieser Arbeit diskutierten Kenngrößen sind dabei die Beweglichkeit μ und die Schwellspannung V_{Th} sowie der Gate-Voltage-Swing S und das On/Off-Verhältnis $I_{On/Off}$.

Bestimmung der Beweglichkeit und Schwellspannung

Die Beweglichkeit kann auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden. Nach Gleichung 2.9 kann die Beweglichkeit aus dem linearen Anstieg des Drainstroms mit der Drain-



(a) Bestimmung der Beweglichkeit μ und der Schwellspannung V_{Th}

(b) Bestimmung des Gate-Voltage-Swing S

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Bestimmung der Kenngrößen S , μ und V_{Th} eines Transistors. (a): Linearer Fit an der $I_D^{1/2}(V_G)$ -Kennlinie. (b): Linearer Fit an der $\log I_D(V_G)$ -Kennlinie. Die Pfeile markieren die Lage der Schwellspannung V_{Th} . Details siehe Text.

spannung bei konstanter Gatespannung, also aus der Ausgangskennlinie bestimmt werden. Des Weiteren kann die Beweglichkeit aus der Transferkennlinie im Sättigungsbereich bestimmt werden. Da hier nach Gleichung 2.10 der Drainstrom quadratisch mit der Gatespannung verläuft, kann aus einer Auftragung von $\sqrt{I_D}$ gegen V_G und einer linearen Regression die Beweglichkeit bestimmt werden. Diese Methode ermöglicht auch die Bestimmung der Schwellspannung durch Extrapolation der erhaltenen Gerade auf den Wert Null. Abbildung 2.4(a) zeigt eine schematische Darstellung der Auswertung.

Bestimmung des Gate-Voltage-Swing

Die Bestimmung des Gate-Voltage-Swing S erfolgt durch lineare Regression der Transferkennlinie im Bereich $V_G < V_{Th}$ bei einfach logarithmischer Auftragung. Der Gate-Voltage-Swing S ergibt sich dann nach Gleichung 2.15 als Kehrwert des Anstiegs der so erhaltenen Gerade. Eine schematische Darstellung der Auswertung ist in Abbildung 2.4(b) gegeben.

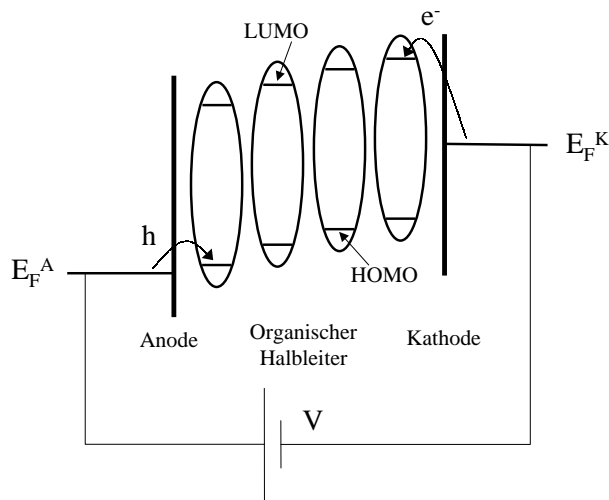


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer auf organischen Halbleitern basierenden Diode. Dabei bezeichnen E_F^A und E_F^K die Austrittsarbeit der Anode, beziehungsweise der Kathode, und V die an diesen Kontakten angelegte Spannung. Ebenfalls illustriert ist die Injektion von Löchern (h) und Elektronen (e^-).

On/Off-Verhältnis

Das On/Off-Verhältnis ist ein wichtiges Maß in der Anwendung des Transistors als Schalter. Es wird definiert durch das Verhältnis der Drainströme im eingeschalteten und im ausgeschalteten Zustand. Da es in der Literatur keine eindeutigen Hinweise zur genauen Vorgehensweise bei der Bestimmung dieser Kenngröße aus den Kennlinien gibt, wird im Rahmen dieser Arbeit das On/Off-Verhältnis aus dem Verhältnis des maximalen zum minimalen Drainstroms in der Transferkennlinie bestimmt.

2.4 Dioden aus organischen Halbleitern

Eine Diode ist ein elektronisches Bauteil mit zwei Kontakten, dessen Widerstand sich für verschiedene Vorzeichen der zwischen diesen Kontakten angelegten Spannung stark unterscheidet. Herkömmliche Dioden auf Basis anorganischer Halbleiter basieren auf dem Prinzip des pn-Übergangs, also der Ausbildung einer Energiebarriere durch Angleichen der Fermi-Niveaus von in leitendem Kontakt stehenden Halbleitern. Die thermische Anregung von Ladungsträgern, beschrieben durch eine Boltzmann-Abhängigkeit, und die Absenkung der Energiebarriere durch eine äußere Spannung führt zu einer exponentiellen

Abhängigkeit des Stromes von der Spannung. Einzelheiten dazu sind in der Literatur beschrieben [Sze81]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dioden beruhen auf einem davon abweichenden Funktionsprinzip. Auf dieses soll im folgenden näher eingegangen werden.

Bei Dioden aus organischen Halbleitern wird der organische Halbleiter in Kontakt mit zwei leitenden Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten gebracht. Durch unterschiedliche Injektion ergeben sich dann unterschiedlich starke Ströme in Abhängigkeit von dem Vorzeichen der außen angelegte Spannungen. Die Polungsrichtung mit dem kleineren Widerstand wird als Durchlaßrichtung, die mit dem größeren Widerstand als Sperrrichtung bezeichnet. Eine schematische Abbildung des Aufbaus einer solchen Diode ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Der Ladungstransport wird in zwei Spannungsbereiche unterteilt. Ist die Dichte der injizierten Ladungsträger n_{inj} geringer als die Dichte der intrinsischen Ladungsträger n_{int} kommt es zum ohmschen Transport, also zu einem linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte j_Ω und Spannung U :

$$j_\Omega = e\mu n_{int}U/d \quad (2.17)$$

wobei μ die Beweglichkeit der Ladungsträger und d die Dicke der Probe bezeichnet. Diese Gleichung setzt auch ein bei Ladungsneutralität vorhandenes homogenes elektrisches Feld $F = U/d$ voraus.

Ist die Dichte der injizierten Ladungsträger n_{inj} höher als die Dichte der intrinsischen Ladungsträger n_{int} so kommt es zur Ausbildung von Raumladungen, die dann den Ladungstransport bestimmen. Dieser Fall wird konsequenterweise als SCLC-Transport (engl.: *Space Charge Limited Current*) oder raumladungsbegrenzter Stromtransport bezeichnet. Die für diesen Fall geltende Gleichung der Strom-Spannungs-Charakteristik soll im Folgenden hergeleitet werden. Tiefergehende Einführungen in dieses Themengebiet finden sich in den Arbeiten von Lampert und Mark [LM70] und Kao [KH81]. Eine wesentliche Voraussetzung zur Anwendung der Theorie ist die Existenz eines ohmschen Kontaktes. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, beeinflusst der Spannungsabfall an den Kontakten den Stromfluss und die Feldverteilung im organischen Halbleiter. Hoch-

feldeffekte wie zum Beispiel eine feldabhängige Beweglichkeit werden hier ignoriert. Des Weiteren wird zur Vereinfachung der Transport von Ladungsträgern nur eines Vorzeichens, ein sogenannter unipolarer Ladungstransport, betrachtet. Dieser Fall tritt bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Dioden meistens auf, da durch die stark unterschiedlichen Injektionsbarrieren für die Injektion von Löchern und Elektronen der Ladungstransport durch die Ladungsträgersorte mit der kleineren Injektionsbarriere dominiert wird.

2.4.1 SCLC-Gleichungen

Die Abhängigkeit des elektrischen Feldes $F(x)$ von der injizierten Ladungsträgerdichte $n_{inj}(x)$ wird, unter Vernachlässigung der intrinsischen Ladungsträgerdichte, von der Gaußschen Gleichung

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} n_{inj}(x) \quad (2.18)$$

beschrieben, wobei e die Elementarladung bezeichnet. Bei Vernachlässigung von Diffusions- und Verschiebungsströmen erhält man durch Einsetzen der Gleichung für die Stromdichte j ,

$$j = e \mu n_{inj}(x) F(x) \quad (2.19)$$

in die Gaussche Gleichung den Ausdruck 2.18:

$$\frac{dF(x)}{dx} F(x) = \frac{j}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu} \quad (2.20)$$

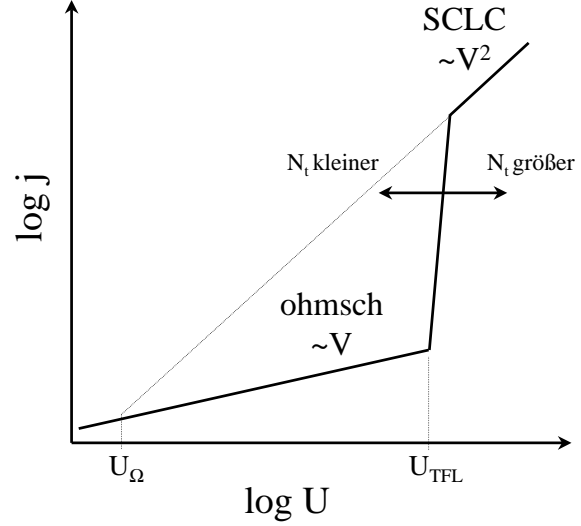
. Der Term auf der rechten Seite ist konstant, da im Gleichgewicht überall der identische Strom fließt. Eine Integration über x mit der Randbedingung $F(0) = 0$ ergibt die Feldverteilung $F(x)$ innerhalb der Probe im Falle des raumladungsbegrenzten Stroms. Der gesuchte Zusammenhang zwischen Strom j_{SCLC} und Spannung U wird erhalten durch weitere Integration zu:

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (2.21)$$

Der Übergang vom oben diskutierten ohmschen Transport zum SCLC-Strom tritt auf, wenn der ohmsche Anteil der Stromdichte, gegeben durch Gleichung 2.17, gleich dem

Abbildung 2.6: Schematische

Darstellung der Strom-Spannungs-Charakteristik für eine diskrete Haftstelle. Für Spannungen unterhalb von U_{TFL} liegt ohmscher Transport vor. Wird die Spannung weiter erhöht, kommt es bei U_{TFL} zum Übergang in den fallenfreen SCLC-Strom. Die Spannung U_Ω markiert den Übergang in den raumladungsbegrenzten Strom, wenn keine Fallen vorhanden sind. Zur Definition der beiden Größen siehe Text.



SCLC-Strom (siehe Gleichung 2.21) ist. Dieses erfolgt bei der Spannung

$$U_\Omega = \frac{8}{9} \frac{en_{int}d^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.22)$$

. Die so abgeleiteten Gleichungen wurden unter Vernachlässigung des Einflusses von Haftstellen abgeleitet. Im Folgenden soll daher der Einfluss von Haftstellen mit einer monoenergetischen Verteilung auf die Kennlinien beschrieben werden.

Sind Haftstellen im Material präsent, so werden injizierte Ladungsträger zunächst in den Haftstellen gefangen und tragen somit im Gleichgewicht nicht zum Stromfluss bei. Daher kommt es auch für $U > U_\Omega$ zu einem ohmschen Verhalten des Stroms bis alle Fallen vollständig besetzt sind. Von diesem Punkt an steigt die Stromdichte sehr schnell mit der Spannung an, bis eine Stromdichte vergleichbar mit der des haftstellenfreien Falles erreicht wird. Die Spannung bei der dieser Übergang erfolgt wird mit U_{TFL} bezeichnet (TFL: *Trap Filled Limit*). Die Berechnung von U_{TFL} erfolgt aus der Berechnung der Spannung, welche über die in den vollständig besetzten Fallen befindliche Ladungsdichte eN_t von $x = 0$ bis $x = d$ abfällt:

$$U_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.23)$$

. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung der Kennlinien und den Einfluss von Haftstellen.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst die Präparation der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten und die dabei verwendeten organischen Halbleiter vorgestellt. Dieses beinhaltet ebenfalls die verwendeten Substrate sowie Schichtaufbau für Transistoren und Dioden. Des Weiteren wird der Aufbau der Depositionskammern sowie der Meßaufbau zur elektrischen Charakterisierung der Proben vorgestellt. Danach wird eine kurze Darstellung der zur weiteren Charakterisierung der Proben genutzten Messverfahren wie der thermisch stimulierten Ströme und der Rasterkraftmikroskopie gegeben. Zum Abschluss folgt eine Zusammenfassung der Grundlagen der Photoelektronenemissionspektroskopie mit Röntgenstrahlung.

3.1 Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die organischen Halbleiter Pentacen ($C_{22}H_{14}$), Perylen ($C_{20}H_{12}$) und Tetracen ($C_{18}H_{12}$) verwendet.

Pentacen ist ein häufig verwendetes Material für organische Feldeffekttransistoren. Trotz weitreichender Fortschritte ist nur wenig über die energetische Verteilung von Haftstellen in diesem Material bekannt. Perylen und Tetracen sind interessante Materialien in Bezug auf die Entwicklung von lichtemittierenden Transistoren [Hep03], da diese Materialien eine hohe Quanteneffizienz für strahlende Rekombination aufweisen [RT98].

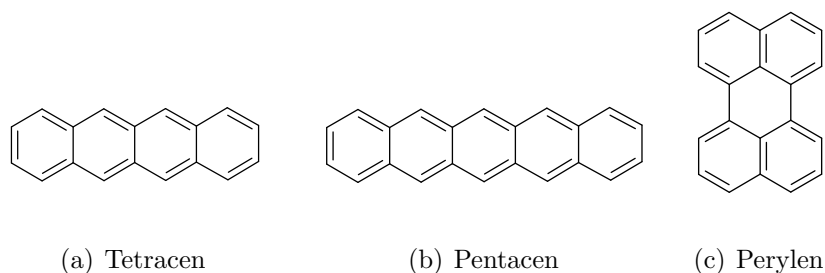


Abbildung 3.1: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Materialien: (b): Pentacen, (c): Perylen und (a): Tetracen

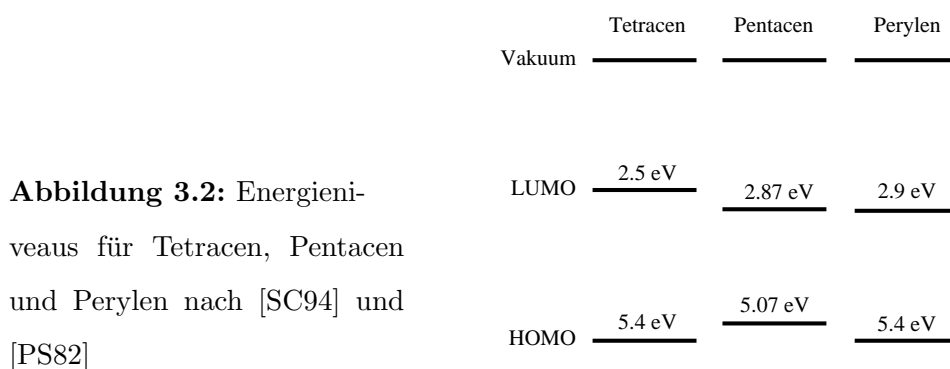


Abbildung 3.2: Energieniveaus für Tetracen, Pentacen und Perylen nach [SC94] und [PS82]

Diese gehören zur Klasse der planaren, polycyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die C-Atome liegen hier in einer sp^2 -Hybridisierung vor, wobei die Wellenfunktionen der π -Orbitale über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Vorgegeben durch die Ausrichtung der sp^2 -Orbitale kommt es zu einem planaren Aufbau der Moleküle mit ausgedehnten, delokalisierten π -Orbitalen innerhalb der einzelnen Moleküle. Die Planarität der Moleküle führt zu einem, für organische Materialien, starken Überlapp der Orbitale benachbarter Moleküle. Dieser Überlapp bedingt die vergleichsweise hohe Aufspaltung der HOMO- und LUMO-Niveaus und führt somit zu Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (siehe Abschnitt 2.1). Die energetische Lage dieser Niveaus ist in Abbildung 3.2 gegeben, Abbildung 3.1 zeigt die Strukturformeln dieser Materialien.

Die Materialien wurden wie folgt bezogen: Tetracen von der Firma Chemos, Pentacen von der Firma Fluka, und sublimiertes Perylen von der Firma Sigma Aldrich.

3.1.1 Präparation der Transistoren

Die Transistoren wurden in einer Dünnschichttransistorarchitektur aufgebaut. Dazu wurde auf einem Wafer aus dotiertem Silizium ($\rho \approx 3 - 5 \Omega\text{cm}$) eine Schicht Siliziumdioxid durch thermische Oxidation aufgewachsen. Das Silizium fungiert dabei als Gatekontakt und das Siliziumdioxid als Gateisolator. Auf dem Oxid wurde eine 10 nm dicke Schicht Chrom als Haftvermittler aufgedampft, gefolgt von einer 50 nm dicken Goldschicht. Zum Erhalt der Source- und Drainkontakte wurden diese Schichten anschließend photolithographisch strukturiert, wobei die gewünschten Strukturen durch Photoresist bedeckt und die dazwischenliegenden Bereiche mit Königswasser sowie Cersulfatsäure freigeätzt wurden. Zur Erhöhung des gesamten Drainstroms wurde eine verzahnte Kammstruktur verwendet, so dass jeder Kontakt aus 50 parallelen Fingern ($2 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$) besteht, welche durch einen Steg an der Seite leitend verbunden sind. An diesen Steg schließt sich eine $1 \times 1 \text{ mm}^2$ große Kontaktfläche an. Durch die Verzahnung der Finger von Source- und Drainkontakten entstanden so insgesamt 100 parallel geschaltete Transistoren. Dabei wurde der Abstand zwischen den Fingern so gewählt, dass die Kanalbreite der einzelnen Transistoren wie bei der Einzelfingerstruktur 2 mm betrug und die Kanallänge auf einem Substrat zwischen 5, 7 und $10 \mu\text{m}$ variierte. Die Kanalbreite des gesamten Bauteils ergibt sich somit zu $100 \times 2 \text{ mm} = 20 \text{ cm}$. Eine schematische Darstellung des Layouts ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Die Substrate wurden von dem Institut für Halbleitertechnik der TU Darmstadt gefertigt. Auf diese Substrate wurden nach einem Reinigungsschritt (Einzelheiten siehe Kapitel 4) der organische Halbleiter durch Sublimation im Vakuum abgeschieden. Typische Schichtdicken waren hierbei 50-100 nm bei einer Rate von üblicherweise 0.5 Å/s . Abbildung 3.3(b) zeigt einen schematischen Querschnitt durch das vollständige Bauteil.

3.1.2 Präparation der Dioden

Die Präparation der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Dioden wurde wie folgt durchgeführt: Mit dem transparenten Leiter Indium-Zinn-Oxid (ITO, engl.: Indium Tin Oxide) beschichtete Glasplatten (Firma Merck KGaA) wurden zur Erzeugung von ITO-

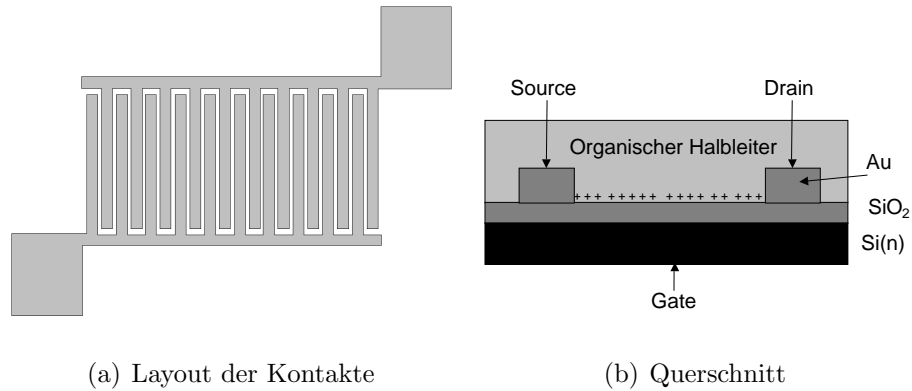
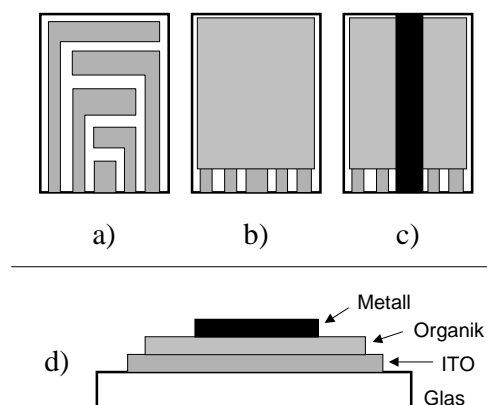


Abbildung 3.3: (a): Schematische Abbildung der lateralen Struktur der Source- und Drainkontakte. (b): Querschnitt durch einen vollständigen Transistor mit Verschaltung der Spannungsquellen. Abbildungen nicht maßstabsgetreu.

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Dioden. (a) Lateraler Verlauf der ITO-Leiterbahnen auf dem Glassubstrat, (b) Bedeckung durch den organischen Halbleiter, (c) Position der Metallschicht, (d) Vertikaler Querschnitt durch eine Diode.

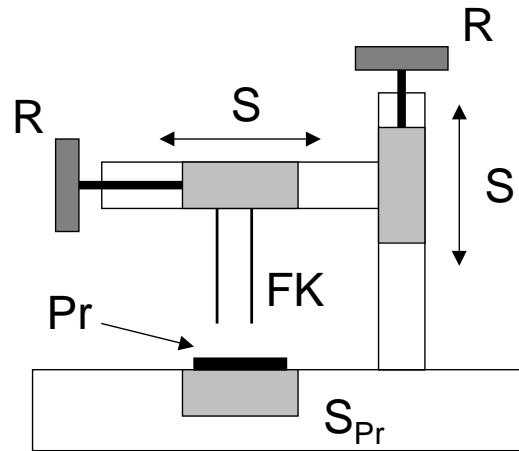


Leiterbahnen photolithographisch strukturiert. Die Abbildung 3.4a zeigt schematisch den Verlauf der Leiterbahnen. Die so erhaltenen Substrate wurden zur Entfernung von Rückständen des Strukturierungsprozesses mit einer Lösung aus der alkalischen Detergenz Deconex (5%) behandelt und in einem RinserDryer ST340C (Fa. SemiTool) mit deionisiertem Wasser aus einer Elix10 (Fa. Millipore) gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss erfolgte die Aufbringung einer Schicht des organischen Halbleiters mit einer Schichtdicke von typischerweise 200 nm bei verschiedenen Raten von 0.5-2 Å/s. Abschließend wurde auf den organischen Halbleiter eine Metallschicht aus Aluminium oder Kalzium aufgebracht. Die übliche Schichtdicke war 100 nm. Die Rate betrug 10 Å/s für das Aluminium und 2 Å/s im Falle des Kalziums. Abbildung 3.4b-c zeigen schematisch die laterale Position der organischen Schicht und der Metallschicht auf dem Substrat. Durch diese Anordnung wurden auf einem Substrat in einem Präparationsvorgang vier Dioden erzeugt, welche sich jeweils an den Kreuzungspunkten der ITO-Leiterbahnen und der Metallschicht befanden. Die Fläche der Dioden betrug jeweils 0.1 cm². Eine schematische Darstellung der Schichtfolge ist in Abbildung 3.4d gezeigt.

3.2 Transistor-Messplatz

Im folgenden Abschnitt ist der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messplatz zur elektrischen Charakterisierung der Transistoren beschrieben und in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Der Aufbau besteht aus drei Linearverschiebesystemen. In jedem System läuft ein Schlitten aus Plexiglas in einem Rahmen aus Aluminium, geführt durch ein Feder- und Nut-System. Ein Rahmen wurde in einer Bodenplatte montiert. Deren Schlitten dient zur Aufnahme und seitlichen Positionierung der Probe. Zur elektrischen Kontaktierung des Gatekontaktes wurde die Probe auf eine im Schlitten fixierte Kupferplatte gelegt. Ein weiterer Rahmen wurde senkrecht auf der Bodenplatte montiert und ermöglichte eine vertikale Bewegung. An dem Schlitten dieses Rahmens wurde der dritte Rahmen befestigt. Der in diesem Rahmen befindliche Schlitten diente zur Aufnahme und Positionierung von zwei Federkontakten zur Kontaktierung von Source und Drain. Da die Kontaktflächen auf dem Substrat immer den gleichen Abstand zueinander aufwiesen,

Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Messplatzes zur elektrischen Charakterisierung der Transistoren. Legende: S: Schlitten, R: Rändelknöpfe, FK: Federkontakte zur Kontaktierung von Source und Drain. S_{Pr} : Schlitten zur Aufnahme der Probe (Pr). Die Doppelpfeile verdeutlichen die Verschieberichtung der Schlitten.



war eine unabhängige Bewegung beider Federkontakte nicht notwendig.

Die Messung des Drainstromes sowie die Kontrolle und Erzeugung der Drain- und der Gatespannungen erfolgte mit einem HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer.

3.3 Diodenmessplatz

Die elektrische Charakterisierung der Dioden erfolgte in einem Aufbau, bei dem die Dioden nach Einbau in eine Vorrichtung durch Federkontakte von oben kontaktiert wurden. Parallel dazu wurde aus der Probe emittiertes Licht durch eine direkt unterhalb der Diode befindliche Photodiode (Siemens BPW 34B) detektiert. Die Messung des Diodenstroms und des Photostroms sowie die Kontrolle und Erzeugung der angelegten Spannung erfolgte durch den oben genannten HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus wird in [Ste01] gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Messplatz durch eine im Haus entwickelte sogenannte Switchbox erweitert, welche ein Umschalten der Messsignale von verschiedenen Dioden über rechnergesteuerte Rheed-Relais ermöglichte.

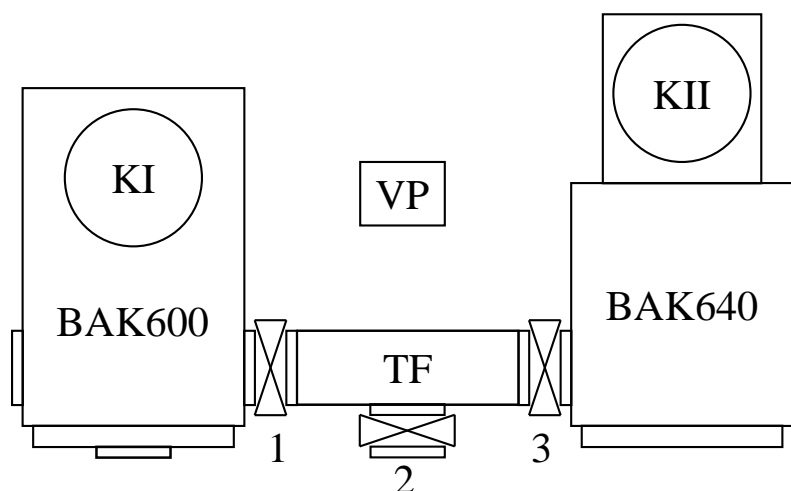


Abbildung 3.6: Prinzipskizze des Vakuumsystems mit den beiden Vakuumkammern (BAK 640 und BAK 600) und des Transfersystems (TF). Bezeichnungen: Kryopumpen (KI, KII), Vorpumpe (VP), Schnittstellen zum Transfersystem (1-3). Die Verbindungen der Vorpumpe zu den Kammern wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

3.4 Vakuum- und Transfersystem

In diesem Abschnitt werden das Vakuum- und das Transfersystem beschrieben, die zur Beschichtung und Transport der Proben verwendet wurden. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Darstellung. Das Gesamtsystem besteht aus zwei Vakuumkammern (Fa. Balzers, Modell BAK640 und Modell BAK600), in welchen eine gemeinsame Drehschieberpumpe und jeweils eine Kryopumpe ein Enddruck von etwa 10^{-6} mbar erzeugen. Beide Kammern sind durch ein Lineartransfersystem verbunden, welches einen Transfer der Proben unter Hochvakuum zwischen den Kammern ermöglicht. Von dem Linearsystem kann die Probe in ein Transfershuttle übernommen werden, was einen Transport der Probe in die Handschuhbox ermöglicht, ohne sie der schädlichen Umgebungsatmosphäre auszusetzen.

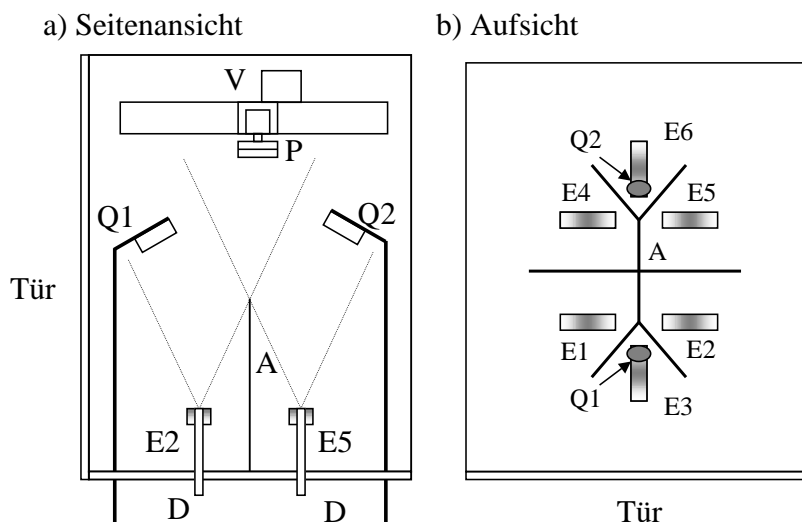


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Vakuumkammer (BAK640) von der Seite (a) und von oben (b). Bezeichnungen: Insgesamt befinden sich sechs (E1-E6) thermische Quellen in der Kammer. Die Quellen sind mit Abschirmblechen (A) voneinander getrennt. Jeweils drei Quellen werden über einen Schwingquarz (Q) überwacht. Die Probe (P) wird mit dem Verschiebesystem (V) über der entsprechenden Quelle positioniert. Der elektrische Anschluss der Quelle erfolgt über die Stromdurchführung (D). Der Aufbau der Vakuumkammer BAK600 unterscheidet sich nur in der Anordnung der Quellen und der Schwingquartze.

3.4.1 Aufdampfkammern

Da bei der verwendeten Methode der Deposition bei Metallen deutlich höhere Temperaturen ($>800^{\circ}\text{C}$) auftreten als bei der von organischen Substanzen ($\approx 300^{\circ}\text{C}$), erfolgte die Deposition der Metalle in der Kammer BAK600 und die der Organik in der Kammer BAK640. Dieses Vorgehen vermeidet eine Desorption organischer Materialien von der Kammerwand während der Deposition der Metalle und somit eine unerwünschte Verunreinigung der Proben.

Abbildung 3.7 zeigt das Innere der Vakuumkammer (BAK640) schematisch. Die Kammer ist mit mehreren Schiffchen bestückt, aus denen durch resistives Heizen verschiedene organische Materialien verdampft werden. Oberhalb der Schiffchen befindet sich der am

xy-Verschiebesystem befestigte Probenkorb. In diesen wird die im einem Probenrahmen befindliche Probe eingeschoben. Des Weiteren dient der Probenkorb zu Aufnahme einer Schattenmaske zur lateralen Strukturierung der aufzubringenden Schichten. Das Verschiebesystem ermöglicht eine optimale Positionierung der Probe in Relation zu den Schiffchen sowie den Wechsel der Schattenmaske. Ein zusätzlicher Motor ermöglicht eine Rotation der Probe. Dadurch wird die Schichtdickenhomogenität verbessert. Zusätzlich werden Löcher im Film auf Grund von Schattenwurf durch eventuell auf der Probe vorhandene Partikel vermieden.

Zur Prozessierung der Dioden werden die Proben nach Deposition der organischen Schicht mit Hilfe des xy-Verschiebesystems an das Lineartransfersystem übergeben und in die BAK600 Kammer geschleust, in welcher die metallische Kathode aufgebracht wird. Nach Abschluss der Prozessierung wird die Probe mit dem Transfershuttle in die Handschuhbox transportiert.

Die Beheizung der Schiffchen erfolgt resistiv durch Anschluß an die Sekundärseite eines Transformators welchem zur Leistungsbegrenzung an der Primärseite ein Thyristor vorgeschaltet ist. Die Messung der Schichtdicke und Aufdampftrate erfolgt mit in der Nähe der Quellen eingebauten Schwingquartzen. Die Kontrolle des Prozesses erfolgt elektronisch mit einem Prozesssteuergerät (Leybold IC/5).

3.4.2 Probenheizung

Um die Substrattemperatur während der Deposition des organischen Halbleiters zu variieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit im Probenkorb des Verschiebesystems oberhalb des Probenrahmens ein Einschub eingebaut, welcher eine Quarzlampe (50 W) enthält. Dies ermöglicht eine Heizung der Substrate während der Deposition. Abbildung 3.8 zeigt eine schematische Darstellung des Heizeinschubs und des Probenhalters. Zur Bestimmung der Temperatur wurde eine Eichung mit einem an der Probe befestigten Thermoelement durchgeführt.

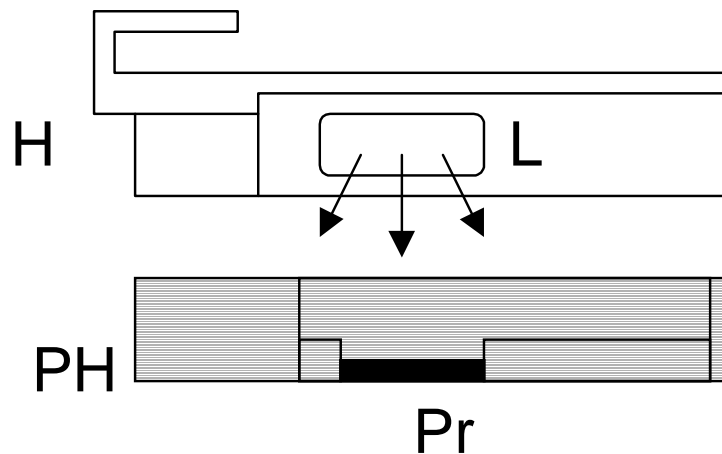


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Querschnitts des Heizeinschubs (H) mit der Quartzlampe (L). Die Pfeile geben die Richtung der zur Heizung genutzten Lichtemission an. Darunter ist der Probenhalter (PH) mit der eingebauten Probe (Pr) dargestellt.

3.4.3 Transfershuttle

Um die Proben während des Transfers vom Vakuumsystem zur Handschuhbox nicht der Laboratmosphäre auszusetzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Transfershuttle konstruiert, dass schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt ist. Das Shuttle wurde aus einem Stahlrohr (Durchmesser 100 mm) mit ISO-F 100 Flanschen an beiden Enden aufgebaut. An einem Ende wurde über einen Adapter von ISO-F 100 auf ISO-K 25 eine Lineardurchführung (Firma Just) angeschlossen, die als vakuumdichte Lagerung für die Transferstange diente und eine Verschiebung der Transferstange entlang ihrer Längsachse ermöglichte. Die Transferstange nimmt über eine Gabel den Probenhalter auf. Das Shuttle wird am anderen Ende durch ein Hochvakuumschiebeventil (Firma VAT, ISO-F 100) verschlossen.

An die Handschuhbox sowie an den Ausgang des Transfersystems wurde ein Adapter montiert, welcher das Andocken des Transfershuttles, sowie einen Ausgleich der Atmosphären ermöglichte. Dieser Adapter wurde als Rohr (Durchmesser 100 mm) mit einem

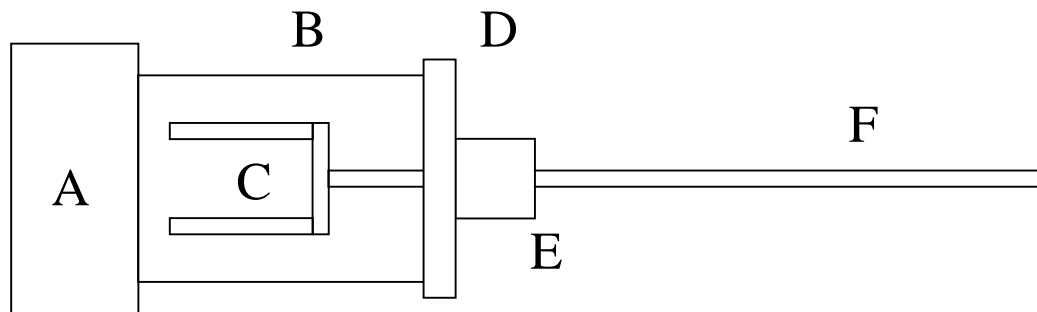


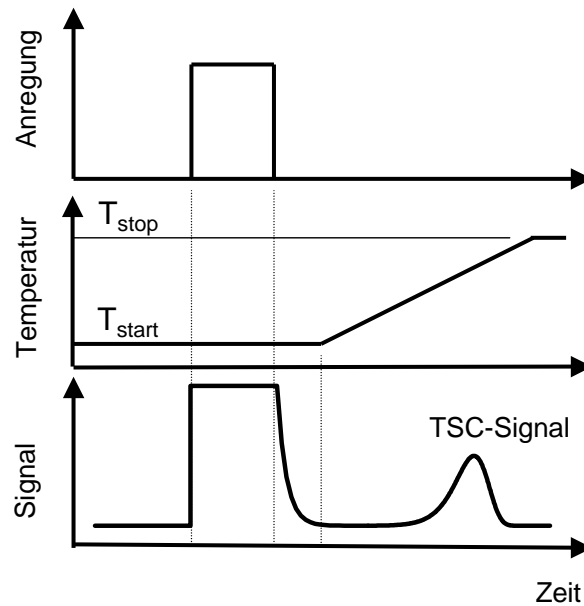
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Transfershuttles. Legende: (A): Hochvakuum-schiebeventil (handbetrieben), (B): Gehäuse (Stahlrohr, Durchmesser 100mm), (C): Gabel zur Aufnahme des Probenhalters, (D): Adapter ISO-F 100 auf ISO-K 25, (E): Lineardurchführung, O-Ring gedichtet, (F): Transferstange

ISO-F 100 Flansch an jedem Ende ausgeführt.

3.5 Thermisch stimulierte Ströme

Die Methode der thermisch stimulierten Ströme, oder kurz TSC (von engl.: *Thermally Stimulated Currents*) ermöglicht eine Aussage über die energetische Verteilung der besetzten Haftstellen in einem Material. Abbildung 3.10 verdeutlicht den typischen Ablauf einer TSC-Messung. Dazu werden die Haftstellen bei einer Temperatur, bei der die Verweildauer der Ladungsträger in den zu untersuchenden Haftstellen groß gegen die Messdauer ist, mit Ladungsträgern besetzt. Eine solche Besetzung kann durch optische Generation von Ladungsträgern oder durch Injektion aus den Kontakten durch Anlegen einer Spannung erfolgen. Der Vorgang wird als Laden der Probe bezeichnet. Anschließend wird die Temperatur der Probe linear mit der Zeit erhöht und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Befreiung der Ladungsträger aus den Haftstellen erhöht. Es kommt zu einem Strom. Da ein solcher thermischer Prozess einer Boltzmann-Statistik

Abbildung 3.10: Prinzipieller zeitlicher Ablauf einer TSC-Messung. Oben: Verlauf der Intensität des Anregungslichtes, Mitte: Temperaturrampe, Unten: Stromsignal.



unterliegt, zeigt der anfängliche Strom in einer Arrheniusauftragung einen linearen Verlauf. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur wird dann der Besetzungsgrad der Haftstellen signifikant reduziert und der Stromfluss nimmt ab, bis die Fallen schließlich unbesetzt sind. Aus einer solchen TSC-Meßkurve können Informationen über die energetische Fallenverteilung gefunden werden. Eine tiefergehende theoretische Beschreibung dieser Prozesse ist ausführlich von McKeever [McK85] dargelegt worden.

3.5.1 TSC-Messaufbau

Der zur Durchführung verwendete Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.11 gezeigt. Die Messeinrichtung wurde von Steiger [Ste01] aufgebaut. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten (Oxford Optistat), der mit flüssigem Helium gekühlt wurde. Dieser wird durch einen den Probenhalter umgebenden Wärmetauscher geleitet. Die Kühlung der Probe erfolgt über im Probenraum befindliches Helium als Kontaktgas. Die Regelung der Temperatur erfolgt durch zwei Heizregler (ITC501 (Wärmetauscher) und ITC601 (Probenhalter) von Oxford), von denen jeder über ein Heizelement und einen Tempera-

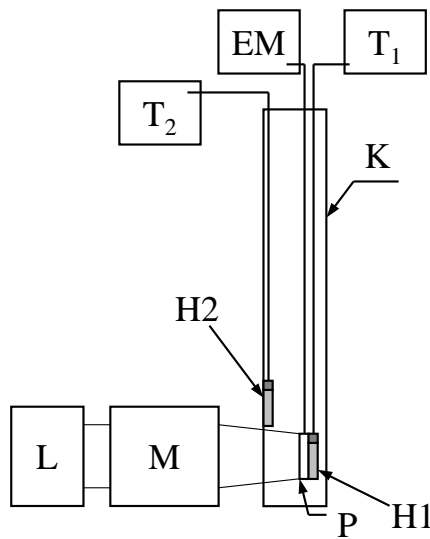


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau des TSC-Messplatzes. Legende: Probe (P), He-Kryostat (K), Xe-Lampe (L), Monochromator (M), Elektrometer (EM), Elemente zur Messung der Temperatur und zur Heizung (H1, H2), Temperaturregler (T1, T2)

tursensor verfügt. Das optische Laden der Probe erfolgte mit einer Xe-Lampe mit einem Monochromator. Der Strom wird mit einem Elektrometer (Keithley 6217A) gemessen.

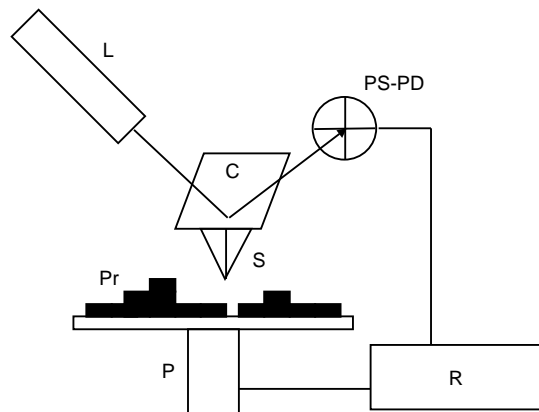
Um aus dem Verlauf des thermisch stimulierten Stroms mit der Temperatur Aussagen über die energetische Verteilung der besetzten Haftstellen zu erhalten, stehen zwei verschiedene Verfahren zur Verfügung. Da der Anstieg des Stroms ein thermisch aktiviertes Verhalten zeigt, kann aus der Steigung des Graphen in Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie bestimmt werden, die für den Fall einer monoenergetischen Verteilung der Haftstellenniveaus mit der Fallentiefe übereinstimmt. Die aus den Haftstellen befreiten Ladungsmenge ist ein Maß für die Dichte der besetzten Haftstellen.

Zum Abschluß der hier vollgestellten Betrachtungen zur Methode der thermisch stimulierten Ströme soll angemerkt werden, dass für monoenergetische oder diskrete Verteilungen von Haftstellen die Dichte und energetische Lage durch Anpassung eines Modells [CM97] an die Messkurve erhalten werden kann. Da dieser Fall bei den hier vorgestellten Messungen nicht eintrat, wird auf darauf nicht weiter eingegangen.

Weiterführendes zur Anwendung dieser Methode ist beschrieben in den Arbeiten von Steiger et.al [SSvS02] und von Malm et.al. [vMSSvS02].

Abbildung 3.12: Schematische

Darstellung eines Rasterkraftmikroskops. Legende: Laser (L), Cantilever (C), Spitze (S), positionssensitive Photodiode (PSPD), Probe (Pr), Piezoelement (P), Regelelektronik (R). Nicht gezeigt ist das Piezoelement zur Anregung der Schwingung des Cantilevers.



3.6 Rasterkraftmikroskopie

Bei dem verwendeten Rasterkraftmikroskop, kurz AFM (engl.: *Atomic Force Microscope*) handelte es sich um ein Autoprobe CP5 der Firma Thermomicroscopes. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Das Prinzip der Rasterkraftmethode soll im Folgenden kurz skizziert werden. Die Probe wird von einem Piezoelement in einem Abstand von wenigen 10 \AA unter einer scharfen Spitze bewegt. Diese ist typischerweise aus Silizium und befindet sich am Ende eines freitragenden Auslegers (Cantilever) am Ende eines Siliziumsträgers. Die Topographie der Probenoberflächen wird bestimmt, indem der Abstand der Probe zur Spitze so geregelt wird, dass die Auslenkung der Spitze konstant bleibt. Die Auslenkung wird gemessen durch die Ablenkung eines von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls, welcher durch eine positionsempfindliche Photodiode detektiert wird.

Die Wechselwirkung der Spitze erfolgt durch zwei unterschiedliche Effekte: Bei geringen Abständen im Bereich weniger Ångström wird die Spitze aufgrund des Pauli-Prinzips abgestoßen. Die starke Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom Abstand ermöglicht eine hohe vertikale Auflösung und ist messtechnisch von geringem Aufwand. Der Nachteil liegt in den relativ hohen auftretenden Kräften von einigen 10^{-9} N , die auf die Probe wirken und die bei weichen Materialien, wie zum Beispiel bei organischen Schichten, Änderungen der Topographie verursachen können. Dieser Messmodus wird als Contact-Mode bezeichnet.

Um solche Veränderungen der Probenoberfläche zu vermeiden, wird der sogenannte Non-Contact-Mode verwendet. In diesem Modus wird die van-der-Waals-Kraft zwischen Probe und Spitze genutzt. Diese wirkt in Abständen von einigen 10 nm, also deutlich größeren als durch das Pauli-Prinzip gegeben. Als Konsequenz wirkt eine deutlich geringere Kraft von der Größenordnung 10^{-12} N auf die Probe, wodurch auch Messungen an weichen Proben ermöglicht werden. Der Nachteil ist, dass der meßtechnische Aufwand erhöht wird. Während im Contact-Mode noch eine direkte Messung der Auslenkung der Spitze möglich ist, muss im Non-Contact-Mode von der Lock-In-Technik Gebrauch gemacht werden. Dabei wird die Spitze piezoelektrisch in Schwingung versetzt und die Intensität des reflektierten Laserlichtes bei einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des Cantilevers detektiert. Eine Änderung des Abstandes von Spitze und Probe ändert die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung und somit die Resonanzfrequenz des Cantilevers. Die starke Abhängigkeit der Auslenkung des Cantilevers von der Frequenz in der Nähe der Resonanzfrequenz ermöglicht eine vertikale Auflösung von ca. 1 Å.

Zur Extraktion von Messdaten aus den Messungen sowie zur graphischen Aufbereitung der Bilder wurde das Programm WSxM 3.0 der Firma Nanotec Electronica S.L. verwendet.

3.7 Roentgenphotoelektronenspektroskopie

Im folgenden Abschnitt wird eine kurze Einführung in die grundlegenden Prinzipien der Methode der Photoelektronenemissionsspektroskopie mit Röntgenstrahlen (XPS, engl.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) gegeben. Diese Methode nutzt den Effekt der Photoemission von Elektronen aus einer Oberfläche bei Einfall von Röntgenstrahlung. Dabei werden Elektronen aus rumpfnahen Zuständen befreit, welche dann aus der Oberfläche austreten. Diese werden in einem Spektrometer nach ihrer kinetischen Energie selektiert und durch ein Channeltron detektiert. Allgemein wird in einem XPS-Spektrum der gemessene Photoelektronenstrom gegen die Bindungsenergie der Elektronen E_B aufgetragen, welcher sich bei bekannter Energie der Röntgenstrahlung E_X und gemessener

kinetischer Energie der Elektronen E_{kin} ergibt aus:

$$E_B = E_X - E_{kin} \quad (3.1)$$

Da die rumpfnahen Zustände nur schwach zur Bindung beitragen, ist ihre Energieunschärfe relativ klein. Somit ist eine hohe Elementspezifität gegeben. Allerdings kann der Einfluss der Bindung nicht völlig vernachlässigt werden. Dieses zeigt sich darin, dass die Linien chemisch gebundener Elemente im Spektrum leicht verschoben werden. Diese sogenannte chemische Verschiebung erlaubt eine Aussage über die Bindungsverhältnisse der Atome. Die theoretische Voraussage dieser Verschiebung ist dabei sehr kompliziert, daher wird hier auf Tabellenwerte zurückgegriffen. Das Verhältnis der Peakflächen erlaubt eine Aussage über die Stöchiometrie s der Elemente im Material. Für ein binäres Material mit der Zusammensetzung X_iY_j gilt:

$$s = \frac{j}{i} = \frac{A_Y f_X}{A_X f_Y} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen A_X und A_Y die Flächen unter den Peaks der jeweiligen Materialkomponenten X und Y. Die sogenannten Sensitivitätsfaktoren f_X und f_Y beschreiben den Einfluß der Wechselwirkungsquerschnitte für die Photoabsorption, der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Material sowie geräteabhängige geometrische Faktoren. Analog wie im Fall der chemischen Verschiebung wird zur Bestimmung dieser Faktoren auf Tabellenwerte zurückgegriffen. Diese sind abhängig vom verwendeten Messaufbau und werden vom Hersteller angegeben. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge liegt der Fehler bei der Bestimmung von s bei etwa 10 Prozent.

Aufgrund der starken Coulombwechselwirkung der durch den Photoeffekt im Material freigesetzten Elektronen mit den Ionenrümpfen der Atome kommt es zu einer sehr geringen mittleren Austrittstiefe für Elektronen. Für die hier vorgestellten Messungen liegt diese bei etwa 1 nm. Daher zeichnet sich die Methode der XPS durch eine starke Oberflächensensitivität aus. Dadurch wird die Durchführung der Messung unter Ultrahochvakuum von $< 10^{-9}$ mbar notwendig, da es sonst durch Restgasatome erstens zu einer Absorption der Elektronen vor Erreichen des Detektors und zweitens zu einer Verunreinigung der Oberfläche durch Adsorption während der Messung kommt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an einem PHI5700 (Physical Electronics) mit monochromatisierter Al-K α Röntgenquelle mit einer Energie der Photonen von 1486.6 eV durchgeführt. Für die Auswertung der verschiedenen Komponenten eines Peaks wurde das Programmpaket IGOR verwendet. Messung und Analyse wurden in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung von Prof. Jägermann an der TU Darmstadt durchgeführt.

Kapitel 4

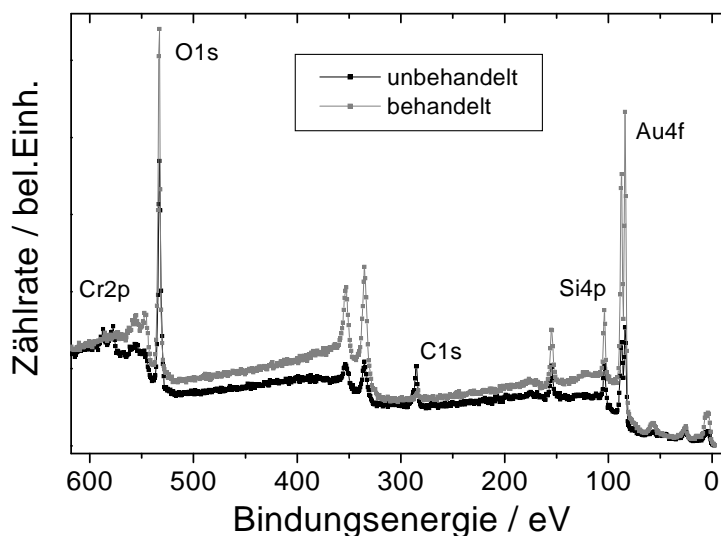
Untersuchungen zur Injektion

Nach der Theorie für Feldeffekt-Transistoren ist zu erwarten, dass der Ladungstransport in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche des Halbleiters zum Isolator stattfindet. Daher ist ein starker Einfluss von Adsorbaten an der Oberfläche des Isolators auf den Transport zu erwarten. Im Folgenden werden die Ergebnisse der XPS-Analyse der nach der Photolithographie auf den Substraten verbliebenen Adsorbate sowie eine Methode zu deren Entfernung vorgestellt. Im Anschluss daran wird der Einfluss dieser Adsorbate auf den Transport anhand Transistorenkennlinien basierend auf Pentacen und Tetracen untersucht.

4.1 XPS-Analyse der Substratoberfläche

Zur Charakterisierung der Adsorbate wurde eine XPS-Analyse der Oberfläche eines unbehandelten Substrates durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum, welches neben den zu erwartenden Banden für Gold (Au4f), Silizium (Si4p) und Sauerstoff (O1s) eine deutliche Präsenz von Kohlenstoff aufweist, wie aus der C1s-Bande ersichtlich ist. Diese ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine unvollständige Entfernung des während der Lithographie verwendeten Photoresists zurückzuführen. Die in der Nähe des Cr2p-Bande liegenden Maxima sind aller Wahrscheinlichkeit nach Artefakte, da die Detailspektren keine Anwesenheit von Chrom auf dem gesamten Substrat aufzeigten.

Abbildung 4.1: XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten und eines mit Piranhalösung behandelten Transistorsubstrates.



Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie durch Hepp et al. [Hep03] zeigten eine Unterätzung der Goldschicht während der Photolithographie. Der so entstehende Überhang der Goldschicht schirmt die in der darunterliegenden Chromschicht entstehenden Photoelektronen ab.

Zur Entfernung von organischen Adsorbaten wurde eine von Ulman [Ulm91] vorgeschlagene Behandlung angewendet. Die Substrate wurden für fünf Minuten in einer Mischung¹ aus 30% H₂O₂ (30%) und 70% H₂SO₄ (konz.) behandelt und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. In Anlehnung an Ulman [Ulm91] wird diese Mischung im folgenden als Piranhalösung bezeichnet.

Die aus der XPS-Analyse eines Substrates jeweils vor und nach der Behandlung mit Piranhalösung erhaltenen Detailspektren der relevanten Banden sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Sie zeigen die fast vollständige Entfernung aller Kohlenstoffadsorbate von der Substratoberfläche nach der Behandlung mit Piranha-Lösung. Die deutlich sichtbare Verschiebung der Lage der C1s-Bande sowie die Änderung der Form lässt darauf schließen, dass die auf dem unbehandelten Substrat detektierten Kohlenstoffadsorbate auf eine andere Spezies zurückzuführen sind als auf jene, welche auf den behandelten Substraten

¹In dieser kommt es zur Bildung von H₂SO₅, auch bekannt als Carosche Säure. Diese kann unter Abspaltung von atomaren Sauerstoff mit anderen Substanzen reagieren, woraus sich die hohe Reaktivität ergibt.

detektiert wurden. Die auf dem behandelten Substrat detektierten Kohlenstoffadsorbate sind vermutlich durch den nicht vermeidbaren Kontakt mit Luft beim Transfer in die Messapparatur bedingt. Die O1s-Bande zeigt im Falle des unbehandelten Substrats einen leichten Ausläufer zu kleineren Bindungsenergien, der nach der Behandlung verschwunden ist. Dieser wurde vermutlich durch im Photoresist enthaltenen Sauerstoff verursacht. Die Si2p-Bande zeigt keine Änderung der Form, was auf Grund der chemischen Stabilität von SiO_2 auch zu erwarten ist. Die in allen Banden sichtbare Änderung der Intensität nach der Behandlung konnte nicht ausgewertet werden, da die Justage der Proben es nicht ermöglichte identische Positionen auf den Substraten zu untersuchen. Eine genauere Analyse der C1s-, Si2p-, und O1s-Banden für das unbehandelte Substrat wurde aufgrund der komplexen Zusammensetzung und der unbekannten Schichtdicke des Photoresists nicht durchgeführt.

Im Fall des behandelten Substrates hingegen kann durch eine einfache Anpassung an eine Gaußfunktion eine Analyse der Stöchiometrie und der Lage der Banden durchgeführt werden. Das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium der Siliziumdioxidschicht wurde nach der in Abschnitt 3.7 vorgestellten Methode aus den Flächen der O1s-Bande und der Si2p-Bande bestimmt. Es ergibt sich nach Gleichung 3.2 ein Wert von 2.03, der sehr gut mit dem erwarteten Wert von zwei übereinstimmt. Die gemessenen Flächen unter den Banden betrugen 803.41 [bel. Einh.] für die Si2p-Bande und 4082.85 [bel. Einh.] für die O1s-Bande, wobei als Sensitivitätsfaktoren die vom Hersteller der XPS-Anlage (Fa. Physical Electronics) angegebenen Werte von 0.711 für Sauerstoff und 0.283 für Silizium verwendet wurden. Für die Lage der Banden ergaben sich die Werte 104.4 eV für die Si2p-Bande und 533.7 eV für die O1s-Bande. Die in der Literatur gegebenen Werte von 103.1 eV [MSSB95] und 532.7 eV [Bar90][NGD⁺75] weichen um 1.3 eV beziehungsweise 1.0 eV davon ab. Dies kann in einer möglichen elektrostatischen Aufladung des nichtleitenden Oxides durch den Photostrom begründet sein, die das Potential des Oxids und somit die kinetische Energie der Photoelektronen verändert. Die Analyse der Au4f-Bande ist komplizierter, da hier die Bande, sowohl im Falle des unbehandelten als auch des behandelten Substrates, aus zwei Komponenten besteht, wie

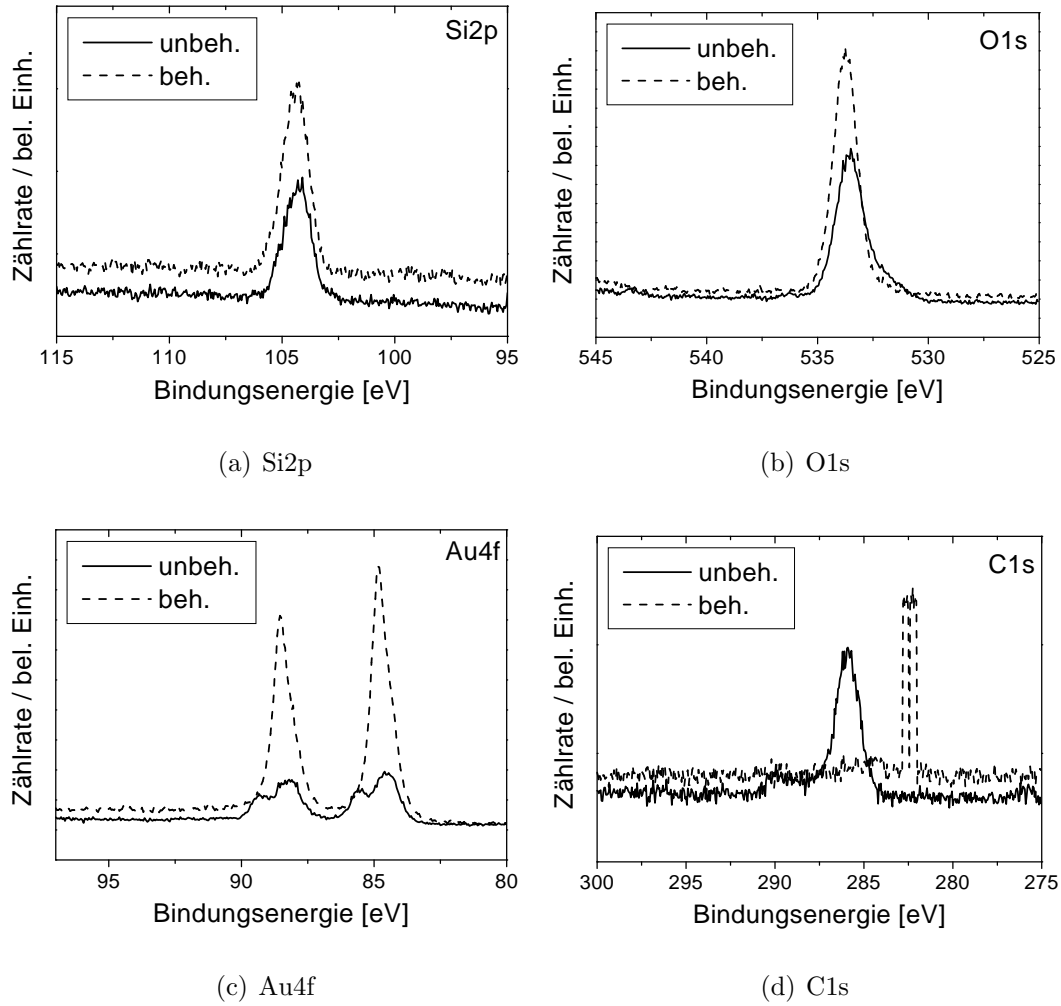
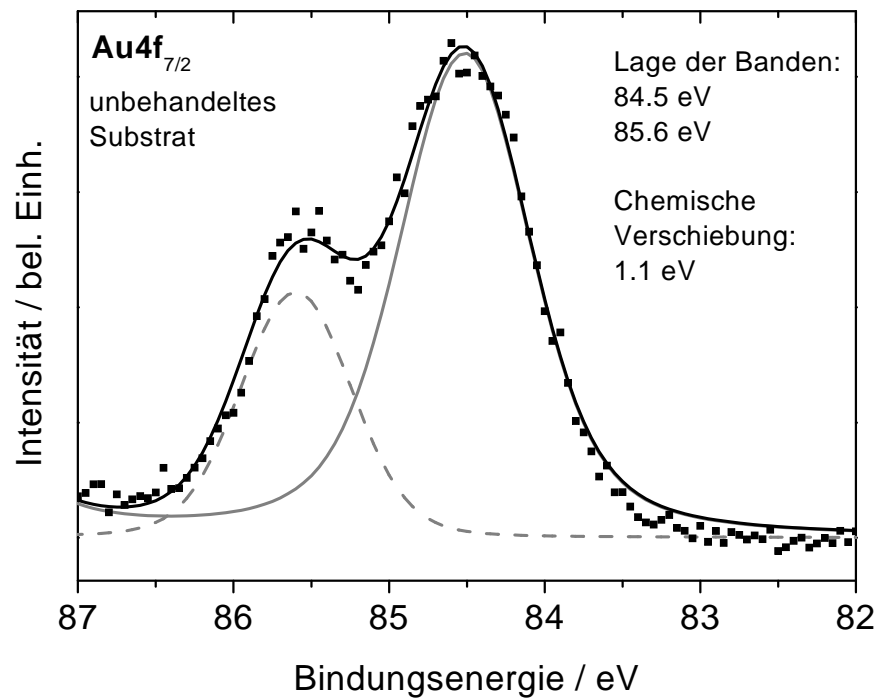
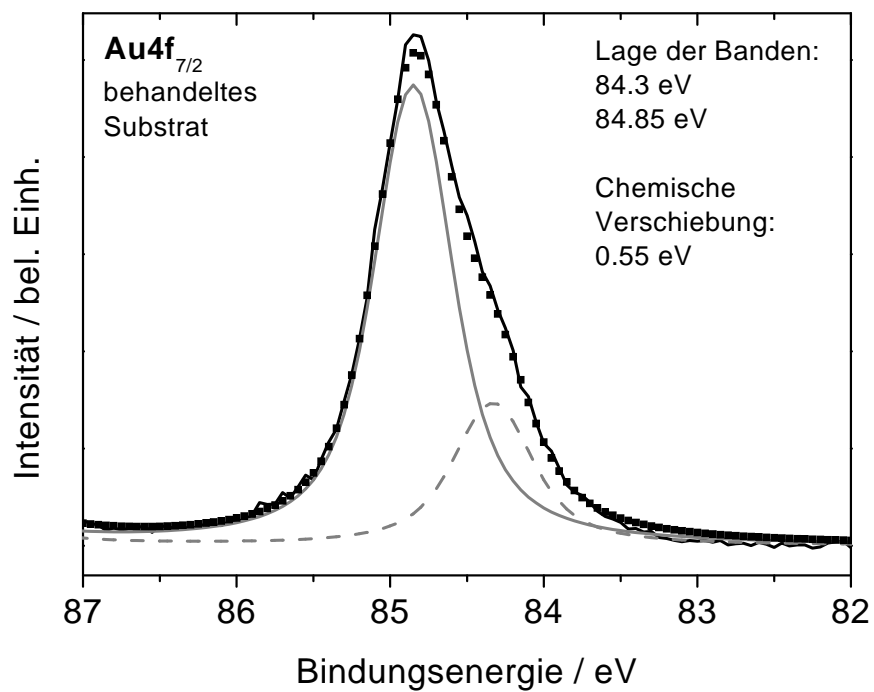


Abbildung 4.2: Detailspektren der XPS-Analyse eines unbehandelten und eines mit Piranhalösung behandelten Substrates für verschiedene Elemente: (a): Silizium (Si2p), (c): Gold (Au4f), (d): Kohlenstoff (C1s), (b): Sauerstoff (O1s). Die Detailspektren der Cr2p-Bande zeigten keine Intensität und wurden daher nicht dargestellt.



(a) Unbehandelt



(b) Behandelt

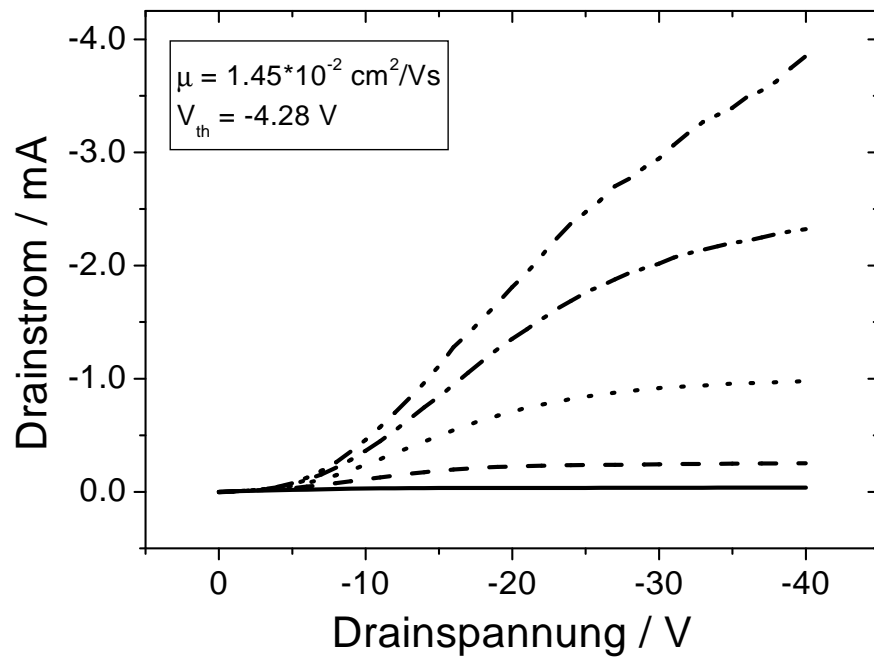
Abbildung 4.3: Ergebnis der nichtlinearen Regression für die Au4f_{7/2}-Bande. (a): Vor der Behandlung mit Piranhalösung, (b): Nach der Behandlung mit Piranhalösung.

aus den in Abbildung 4.3 gezeigten Spektren der Au4f-Bande ersichtlich ist. Die Lage der beiden Komponenten wurde durch Kurvenanpassung zu 84.5 eV sowie 85.6 eV im Falle des unbehandelten Substrates und 84.3 eV sowie 84.7 eV für das behandelte Substrat ermittelt. Der Literaturwert für die Lage der Au4f_{7/2} beträgt 84.0 eV [MSSB95]. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Komponente mit der jeweils kleineren Bindungsenergie um das eigentliche Gold handelt und bei der Komponente mit der jeweils höheren Bindungsenergie um eine Verbindung. Im Fall des unbehandelten Substrates käme eine AuCl-Verbindung in Frage, da die Reaktion von Königswasser mit Gold durch die Bildung von [AuCl⁻³]-Ionen erfolgt. Literaturwerte für eine solche Verbindung konnten jedoch nicht gefunden werden. Für den Fall des behandelten Substrates könnte eine durch die Wirkung der Caroschen Säure gebildetes Goldoxid vorliegen. Für Au₂O₃ wurde ein Wert von 85.7 eV [BS93] gefunden. Dieser liegt jedoch verglichen mit dem gemessenen Wert um 1.0 eV zu hoch.

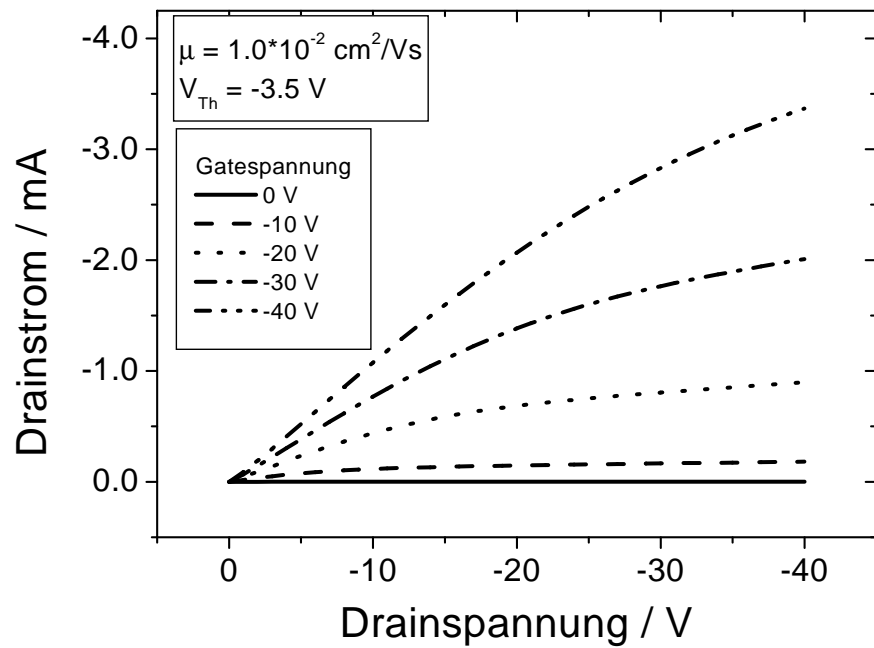
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Behandlung der Substratoberfläche mit Piranhalösung die vollständige Reinigung der Oxidoberfläche und der Goldkontakte von allen organischen Residuen der Photolithographie erreicht wird, wobei keine stöchiometrische Degradation der Oxidoberfläche auftritt. Die genaue Auswirkung der Behandlung auf die Goldkontakte ist allerdings noch nicht vollständig geklärt.

4.2 Elektrische Charakterisierung

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, wie sich die Reinigung mit Piranhasäure auf den elektrischen Transport in einem organischen Feldeffekttransistor auswirkt. Dazu wurde Pentacen mit einer Rate von 2 Å/s bei einer Substrattemperatur von 70°C auf ein ungereinigtes Substrat abgeschieden. Anschließend erfolgte eine Temperung für zwei Stunden bei 100°C in der Vakuumkammer. Abbildung 4.4(a) zeigt das Ausgangskennlinienfeld eines auf einem ungereinigten Substrat präparierten Transistors. Es sind deutliche Abweichungen vom theoretisch erwarteten linearen Verlauf bei kleiner Drainspannung sichtbar. Im Unterschied dazu zeigt das Ausgangskennlinienfeld eines auf einem gereinigten Substrat präparierten Transistors den erwarteten linearen Verlauf bei kleinen



(a) Ungereinigtes Substrat



(b) Gereinigtes Substrat

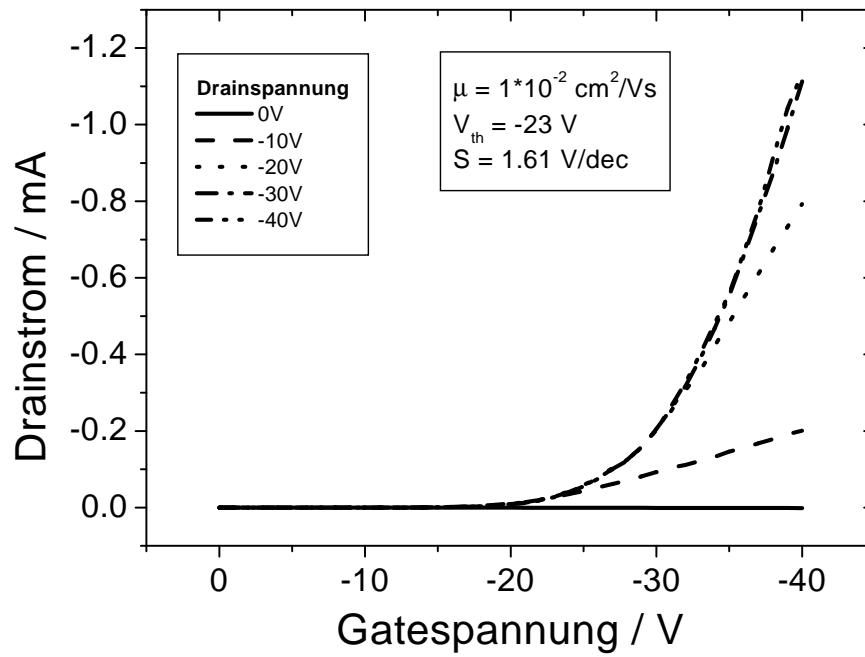
Abbildung 4.4: Ausgangskennlinienfelder eines Pentacene-OFET für verschiedene Drainspannungen. (a): Ungereinigtes Substrat, (b): Gereinigtes Substrat.

Drainspannungen, wie in Abbildung 4.4(b) zu erkennen ist.

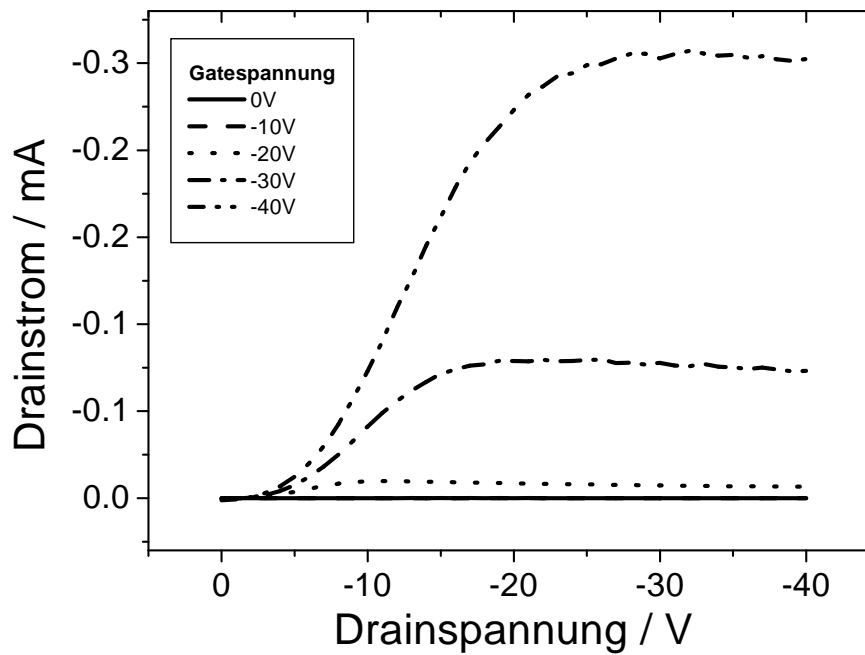
Eine mögliche Ursache für die beobachteten Abweichungen vom linearen Verlauf liegt in einem feldabhängigen Kontaktwiderstand zwischen Sourcekontakt und Halbleiter [SF01, SS02]. Dieser kann durch eine Injektionsbarriere zwischen dem Halbleiter und dem injizierenden Sourcekontakt verursacht werden. Ein solche Barriere kann durch eine Differenz der intrinsischen Energieniveaus gegeben sein oder durch eine extrinsische Änderung der Austrittsarbeit des injizierenden Kontakts, zum Beispiel durch eine Adsorbatschicht. Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich ist, besteht zwischen dem HOMO von Pentacen und der Austrittsarbeit von Gold von 5.1 eV [CRC81] nur eine geringe Energiedifferenz von weniger als 0.1 eV. Im Vergleich dazu weist das HOMO von Tetracen eine deutlich größere Energiebarriere von 0.33 eV im Vergleich zur Austrittsarbeit von Gold auf. Demnach wäre ein starker nichtlinearer Verlauf in den Ausgangskennlinien für organische Feldeffekttransistoren auf Basis von Tetracen als organischem Halbleiter zu erwarten. Um den Einfluß einer solchen Injektionsbarriere zwischen dem Gold und dem organischen Halbleiter auf die Transistorcharakteristik aufzuzeigen, wurden organische Feldeffekttransistoren mit Tetracen prozessiert. Dazu wurde Tetracen (Fa. Chemos) mit einer Rate von 0.5 Å/s und einer Schichtdicke von 50 nm auf einem mit Piranhalösung behandelten Substrat abgeschieden. Abbildung 4.5 zeigt die Kennlinien eines so prozessierten Transistors. Im Ausgangskennlinienfeld zeigt sich deutlich der erwartete nichtlineare Verlauf bei kleinen Drainspannungen.

4.3 Modellierung des Injektionswiderstandes

Zur Verifizierung der Annahme, dass die Ursache für das nichtlineare Verhalten der Ausgangskennlinie bei kleinen Drainspannungen auf eine Injektionsbarriere zurückzuführen ist, soll im Folgenden die Ausgangskennlinie durch ein einfaches Widerstandsnetzwerk modelliert werden. Das Modell erweitert die grundlegende Gleichung 2.9 für die Strom-Spannungs-Charakteristik eines Feldeffekttransistors im linearen Bereich durch die An-



(a) Transferkennlinienfeld



(b) Ausgangskennlinienfeld

Abbildung 4.5: Kennlinienfelder für Feldeffekt-Transistoren mit Tetracen als funktionale Schicht auf gereinigtem Substrat. (b): Ausgangskennlinienfeld, (a): Transferkennlinienfeld mit Angabe der bestimmten Beweglichkeit μ , der Schwellspannung V_{Th} und des Gate-Voltage-Swings S .

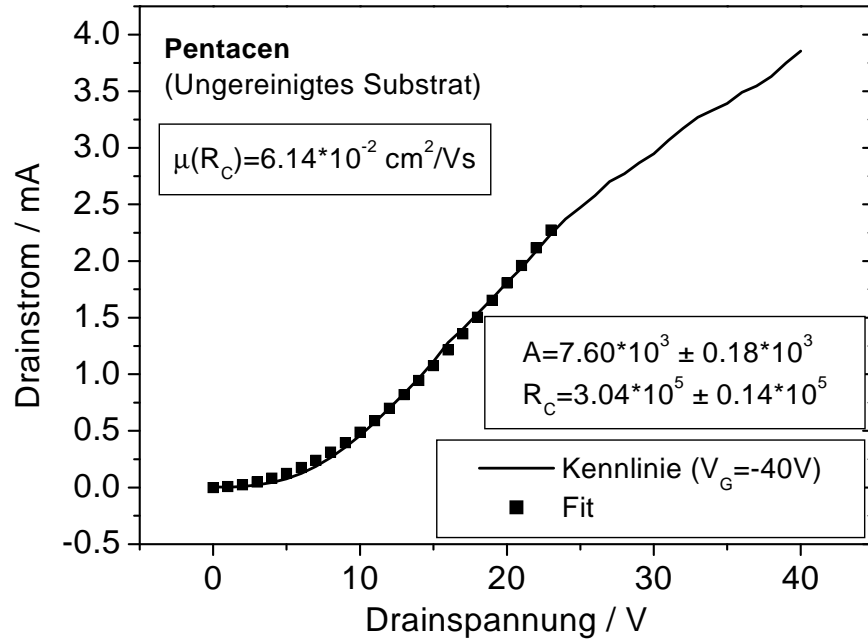
nahme eines Kontaktwiderstandes R_K zu:

$$I_D = \frac{1}{R_K + R_C} V_D \quad (4.1)$$

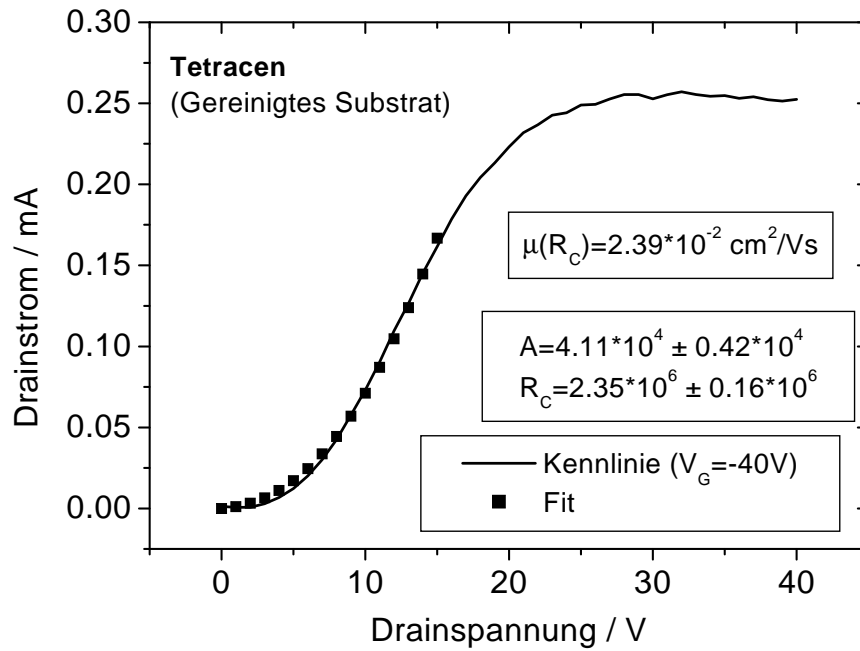
Dabei ist der Widerstand des Kanals R_C gegeben durch $L/(WC_i\mu V_G)$. Der Kontaktwiderstand R_K modelliert den Widerstand einer Injektionsbarriere. Der Einfluss der Drainspannung auf den Kontaktwiderstand wird modelliert durch $R_K = Ae^{\sqrt{V_D}}$, was einer Absenkung der Injektionsbarriere durch den Schottkoeffekt entspricht. Die resultierende Abhängigkeit ergibt sich somit zu:

$$I_D = \frac{1}{R_C + Ae^{\sqrt{V_D}}} V_D \quad (4.2)$$

Dabei wurden sowohl R_C als auch A als freie Parameter gewählt. Der Zusammenhang zwischen der Feldstärke F am Sourcekontakt und der Drainspannung wurde dabei in erster Ordnung durch $F \propto V_D$ beschrieben. Eine Abhängigkeit der Injektionsbarriere von der Gatespannung wurde nicht berücksichtigt. Um die Übereinstimmung des Modells mit den Experiment zu prüfen, wurde eine nichtlineare Regression von Gleichung 4.2 an die in Abbildung 4.4(a) und die in Abbildung 4.5(b) gezeigten Ausgangskennlinien durchgeführt. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt, geben die so erhaltenen Ströme den gemessenen Verlauf sehr gut wieder. Aus dem Ergebnissen für den Fitparameter R_C wurde die Beweglichkeit zu $2.39 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Tetracen und $6.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Pentacen auf dem ungereinigtem Substrat berechnet. Diese Werte der Beweglichkeiten sind, unter Berücksichtigung des einfachen Modells, in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den aus den Transferkennlinien erhaltenen Werten von $1.45 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Tetracen und $1.45 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Pentacen auf dem ungereinigten Substrat (vergl. Abbildung 4.5(a) und 4.4(a)). Daraus lässt sich folgern, dass der beobachtete nichtlineare Verlauf in der Ausgangskennlinie für Transistoren, bei welchen Pentacen auf ungereinigte Substrate abgeschieden wurde, auf eine Injektionsbarriere zurückgeführt werden kann. Diese wird vermutlich durch Reste des bei der photolithographischen Strukturierung der Kontakte verwendeten Photoresists verursacht. Für den Fall der gereinigten Substrate wurde auf eine Kurvenanpassung des Modells verzichtet, da sich hier im Bereich kleiner Drainspannungen der erwartete lineare Verlauf für die Ausgangskennlinien zeigte, wie in Abbildung



(a) Pentacene



(b) Tetracene

Abbildung 4.6: Gemessene Ausgangskennlinien und die nach Gleichung 4.2 erhaltenen Fitkurven für eine Gatespannung von -40 V. (a): Pentacene auf ungereinigtem Substrat, (b): Tetracene auf gereinigtem Substrat.

4.4(b) dargestellt wurde.

Kapitel 5

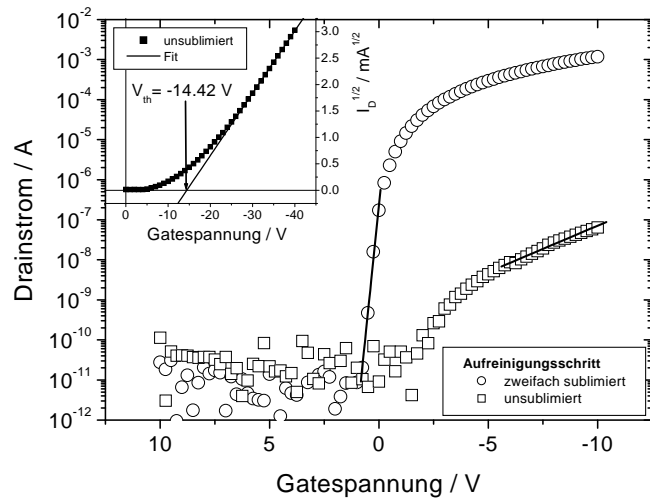
Sublimation

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen des Einflusses der Aufreinigung des organischen Halbleiters Pentacen durch Sublimation auf den Ladungstransport im Feldeffekttransistors vorgestellt. Dazu wurden Transistoren mit verschiedenen aufgereinigten Pentacenmaterialien präpariert und elektrisch charakterisiert. Zur Aufklärung des Einflusses von elektronischen Fallen wurden mit unsublimiertem sowie zweifach sublimiertem Material Dioden prozessiert und mit Hilfe der Methode der TSC charakterisiert. Zur Bestimmung der durch die Sublimation fraktionierten Verunreinigungen wurde eine massenspektroskopische Methode verwendet.

5.1 Transistor-Kennlinien

In Abbildung 5.1 sind die Transfercharakteristiken von Feldeffekttransistoren gezeigt, die mit unsublimiertem und zweifach sublimiertem Pentacen prozessiert wurden. Das Material wurde dabei mit einer Rate von 0.5 \AA/s auf ein behandeltes Substrat abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 50 nm . Die Beweglichkeit für das unsublimierte Material betrug $3.11 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das zweifach sublimierte Material zeigte eine deutlich höhere Beweglichkeit von $4.03 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Bestimmung der Haftstellendichte aus dem Gate-Voltage-Swing von 4.41 V/dec ergab für das unsublimierte Material eine Haftstellendichte von $9.91 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Für das zweifach sublimierte Material hingegen zeigt

Abbildung 5.1: Transferkennlinien von Transistoren prozessiert mit unsublimiertem und zweifach sublimiertem Pentacen. Die durchgezogenen Linien in der Hauptgrafik verdeutlichen den zur Bestimmung des Gate-Voltage-Swings gewählten Bereich. Die eingefügte Grafik zeigt den zur Bestimmung der Beweglichkeit und der Schwellspannung durchgeführten Fit im Falle des unsublimierten Pentacens.



Aufreinigung	μ / cm^2/Vs	S / V/dec	$I_{\text{On/Off}}$
2xSublimiert	$4.03 \cdot 10^{-2}$	0.17	$\approx 10^8$
Unsublimiert	$3.11 \cdot 10^{-5}$	4.41	$6.43 \cdot 10^3$

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Analyse der Transistorkennlinien aus Abbildung 5.1 bezüglich Beweglichkeit μ , Gate-Voltage-Swing S und On-Off Ratio $I_{\text{On/Off}}$ für unsublimiertes und zweifach sublimiertes Pentacen.

Material	$D_{tr} / \text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$
2xSublimiert	$9.91 \cdot 10^{12}$
Unsublimiert	$3.82 \cdot 10^{11}$

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der aus dem Gate-Voltage-Swing S nach Gleichung 2.14 erhaltenen Haftstellendichte D_{tr} .

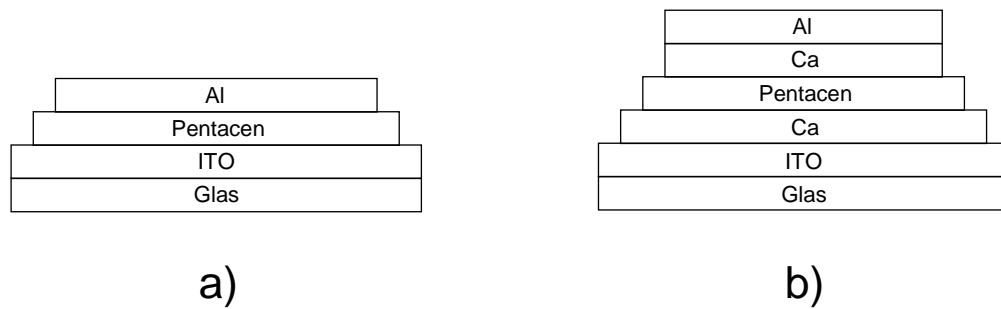


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der präparierten Dioden. (a): ITO/Al-Dioden, (b): Electron-Only-Dioden. (Details siehe Text.)

sich ein merklich kleinerer Gate-Voltage-Swing von 0.17 V/dec , woraus eine Dichte der Haftstellen von $3.82 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ resultiert. Die Werte für die Gate-Voltage-Swings sind zusammen mit den Werten für die Beweglichkeit und das On/Off-Ratio in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Tabelle 5.1 gibt eine Zusammenfassung der aus dem Gate-Voltage-Swing berechneten Haftstellendichten.

5.2 Untersuchung der Fallenverteilung

5.2.1 Aufbau der Dioden

Zur Charakterisierung der Abhängigkeit der Haftstellenverteilung in Pentacen von der Aufreinigung wurden Dioden mit verschiedenen Aufbauten prozessiert. Abbildung 5.2 zeigt die Aufbauten schematisch. Dabei wurden auch die zur Kontaktierung verwendeten Materialien variiert. Es wurden erstens eine Diode mit unsublimiertem Pentacen

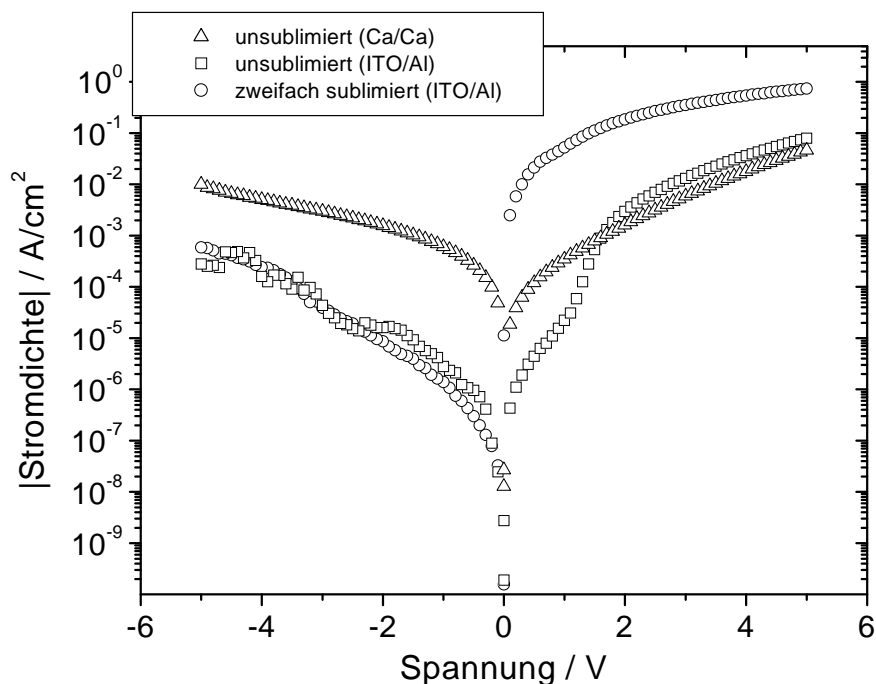


Abbildung 5.3: Strom-Spannungs-Charakteristiken der im Text beschriebenen Dioden.

mit einer ITO-Anode sowie einer Aluminium-Kathode präpariert, im folgenden kurz als ITO/Al-Kontakte bezeichnet, und zweitens eine Electron-Only-Diode mit Calcium als Kontaktmaterial sowohl für die Anode als auch für die Kathode. Letztere wurde mit einer Schicht Aluminium zum Schutz gegen Degradation des Calciums bedampft. Des Weiteren wurde eine Diode mit zweifach sublimiertem Material mit einer Anode aus ITO und einer Kathode aus Aluminium präpariert. Die Dicke der Pentacenschicht betrug in allen Fällen 200 nm. Die Deposition erfolgte mit einer Rate von 0.5 \AA/s , analog zu den im vorigen Abschnitt besprochenen Feldeffekttransistoren. Die Dicke der Calciumschicht betrug 50 nm, bei einer Depositionsrate von 1 \AA/s . Alle Aluminumschichten wurden mit einer Rate von 10 \AA/s deponiert, bei einer Schichtdicke von 100 nm. In Abbildung 5.2 sind die an diesen Dioden gemessenen Strom-Spannungs-Charakteristiken dargestellt. Die mit ITO/Al-Kontakten prozessierten Dioden zeigen die für Dioden typische Gleichrichtung. Das Gleichrichtungsverhältnis des zweifachsublimierten Materials beträgt ca.

10^3 und das des unsublimierten Materials ca. 10^2 , beide bestimmt bei einer Spannung von ± 5 V. Dabei ist der Strom in Sperrrichtung (negative Spannungen) unabhängig von dem Grad der Aufreinigung. Letzteres lässt darauf schließen, dass der Sperrstrom von der Injektion von Löchern über den Aluminiumkontakt und nicht von Verunreinigungen limitiert ist.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der Electron-Only-Diode ist, wie zu erwarten, nahezu symmetrisch. Die dennoch sichtbare leichte Gleichrichtung ist auf die hohe Reaktivität des Kalziums zurückzuführen. Bei dem in der verwendeten Vakuumanlage gegebenen Druck von 10^{-6} mbar kommt es zu einer Stromdichte von Restgasatomen auf die Oberfläche von 10^{14} Atome/s cm. Dies entspricht in etwa der Deposition einer Monolage pro Sekunde. Da zwischen der Beendigung der Deposition der Anode und dem Beginn der Deposition des Pentacens prozesstechnisch bedingt mehrere Minuten vergehen, kommt es während dieser Zeit zum intensiven Kontakt von Atomen aus dem Restgas mit der Oberfläche des Kalziums. Diese Atome können aufgrund der hohen Reaktivität des Kalzium an der Oberfläche adsorbieren und so die Austrittsarbeit der Kalziumelektrode verändern. Da die Austrittsarbeit eines Metalls bereits durch Bruchteile einer Monolage von Adsorbaten beeinflusst werden kann, ist prozesstechnisch eine völlige Symmetrie beider Kontakte nicht zu erwarten.

5.2.2 Analyse der TSC-Spektren

Die Fallenspektren der Materialien wurden an Hand der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Dioden mit der Methode der TSC untersucht. Die Dioden mit ITO/Al-Kontakten wurden dabei optisch geladen, wobei sowohl Löcher als auch Elektronen generiert und in Fallen eingefangen werden. Bei diesen Messungen ist eine Unterscheidung bezüglich der getrappten Ladungsträgerart nicht möglich. Um diese Unterscheidung zu ermöglichen, wurden Electron-Only-Dioden präpariert, bei denen auf Grund der geringen Austrittsarbeit von Calcium von 2.8 eV [CRC81] ein elektrisches Laden nur von Elektronenfallen möglich ist. Die an diesen Dioden gemessenen TSC-Spektren ermöglichen somit Aussagen über die energetische Verteilung der Elektronenfallen im organischen Halblei-

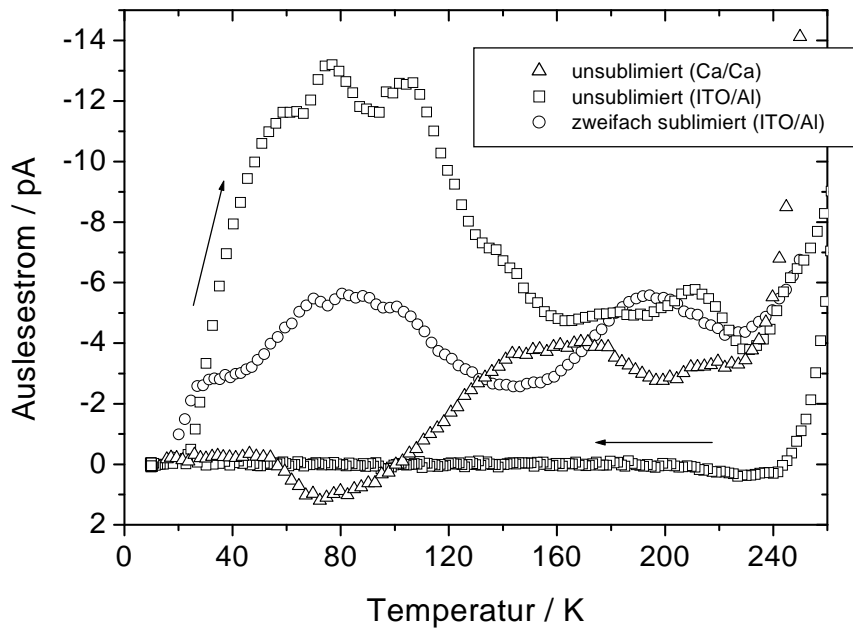


Abbildung 5.4: TSC-Spektren der Dioden. Die Electron-Only-Diode wurde elektrisch bei einer Spannung von 8 Volt geladen. Das Laden der anderen Proben erfolgte optisch bei einer Spannung von 0 Volt. Alle Spektren wurden ohne äußere angelegte Spannung gemessen, um Ströme auf Grund von Injektion zu vermeiden.

ter. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Dabei zeigt sich für das unsubstiierte Material im Falle der ITO/Al-Kontakte im Bereich zwischen 20 bis 130 K eine breite unstrukturierte TSC-Bande mit einem Maximum bei etwa 80 K. Zwischen 130 und 230 K schließt sich ein weiteres TSC-Signal mit etwa halber Amplitude an. Der starke Anstieg des Strom bei etwa 230 K ist auf das Einsetzen einer Injektion zurückzuführen. Das TSC-Spektrum des zweifach substiierten Materials zeigt einen ähnlichen Verlauf. Im Besonderen weist das Signal zwischen 130 und 230 K nur minimale Abweichungen von der unsubstiierten Probe auf. Die Intensität der breiten Bande bei 80 K ist deutlich um etwa einen Faktor von 2.5 reduziert. Im TSC-Spektrum der Electron-Only-Diode hingegen fehlt der breite Peak bei 80 K vollständig. Lediglich das TSC-Signal oberhalb von 130 K wird auch hier beobachtet. Es besitzt sein Maximum bei 165 K. Das

Verschwinden der TSC-Bande bei 80 K für die elektrisch geladene Electron-Only-Diode lässt darauf schließen, daß die Fallen, die für diese Bande verantwortlich zeichnen, durch Lochfallen verursacht werden, wohingegen das in allen Dioden auftretende TSC-Signal zwischen 130 und 230 K auf Elektronenfallen zurückzuführen ist.

5.2.3 Energetische Lage der Lochfallen

Zur Bestimmung der energetischen Lage der Lochfallen wurde die Methode des Initial-Rise auf die TSC-Spektren der ITO/Al-Dioden angewendet. Für den Temperaturbereich um 20 K ergab sich im Falle des unsublimierten Materials eine Aktivierungsenergie von 25 meV und für das zweifach sublimierte Material eine Aktivierungsenergie von 19 meV. Eine Zusammenfassung dieser Werte ist in Tabelle 5.1 gegeben. Die Breite des Peaks bei 80 K läßt allerdings vermuten, dass es sich hier nicht um ein diskretes Fallenniveau handelt sondern um eine Verteilung. Diese Annahme wird unterstützt durch die Initial-Rise-Auswertung des TSC-Spektrums einer ITO/Al-Diode mit unsublimiertem Material. Die Durchführung der Messung mit flüssigem Stickstoff ermöglichte eine Bestimmung der Aktivierungsenergie bei 80 K. Es ergab sich ein Wert von 0.12 eV. Dies läßt darauf schließen, dass eine breite Verteilung von relativ flachen Lochfallen im Pentacen vorliegt.

Eine Bestimmung der energetischen Lage der Elektronenfallen ist leider nicht möglich, da der Initial-Rise in der Electron-Only-Diode nicht als Arrhenius-Plot darstellbar ist. Aus der Lage der Bande oberhalb von 130 K im TSC-Spektrum der Electron-Only-Diode kann allerdings vermutet werden, dass die involvierten Fallen deutlich tiefer als die Lochfallen sind.

5.2.4 Dichte der Lochfallen

Aus den in Abbildung 5.4 gezeigten TSC-Spektren der ITO/Al-Dioden wurde die Dichte der Lochfallen N_t^{TSC} berechnet durch Integration des Stroms über die Zeit, bezogen auf das Probenvolumen. Als obere Integrationsgrenze wurde die Zeit gewählt, bei der eine Temperatur von 130 K erreicht wurde. Für das unsublimierte Material wurde eine Lochfallendichte von $2.01 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erhalten und für das zweifach sublimierte Material eine

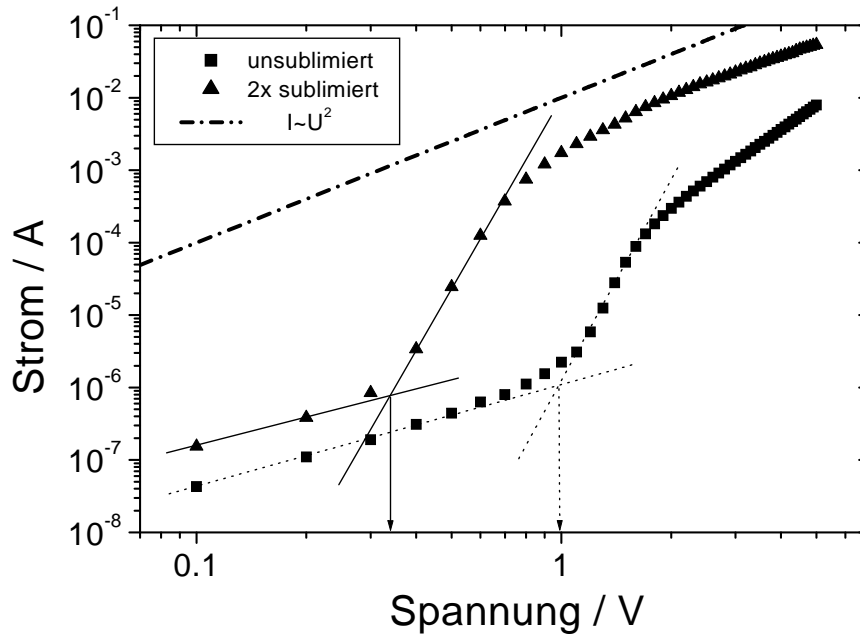


Abbildung 5.5: Strom-Spannungs-Kennlinien von ITO/AL-Dioden mit unsublimiertem und zweifach sublimiertem Material. Die den Kennlinien überlagerten geraden Linien geben die lineare Extrapolation des ohmschen Bereiches sowie des Übergangs in den raumladungsbestimmten Transport wieder. Der Spannungswert, an dem die jeweiligen Paare der durchgezogenen und der gestrichelten Linien sich kreuzen, wurde zur Bestimmung von U_{TFL} verwendet. Die strichpunktierte Linie zeigt den Verlauf einer Funktion mit Steigung zwei in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die Linie dient nur zur Visualisierung und nicht der Wiedergabe von Messdaten.

Dichte von $8.72 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Zum Vergleich erfolgte eine Bestimmung der Lochfallendichte aus der Diodenkennlinie. Abbildung 5.5 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien von ITO/Al-Dioden mit unsublimiertem und zweifach sublimiertem Pentacen. Die Spannung U_{TFL} , bei welcher der Übergang der Kennlinie aus dem ohmschen Bereich in den SCLC-Bereich auftritt, ist ein Maß für die Konzentration der Haftstellen. Da ein vollständiges Modell der Kennlinien nicht zur Verfügung stand, wurde U_{TFL} grafisch aus den Kennlinien bestimmt (Details siehe Abbildung 5.5). Auf diese Weise wurde für das unsublimierte Material ein Wert von 0.34 V und für das zweifach sublimierte Material ein Wert von

Material	U_{TFL} / V	N_t / cm^{-3}	$N_t^{TSC} / \text{cm}^{-3}$
unsublimiert	0.34	$3.77 \cdot 10^{15}$	$8.72 \cdot 10^{15}$
2x sublimiert	0.98	$1.09 \cdot 10^{16}$	$2.01 \cdot 10^{16}$

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der aus den in Abbildung 5.5 gezeigten Kennlinien graphisch bestimmten Spannung U_{TFL} und der daraus mit Hilfe von Gleichung 2.23 berechneten Fallendichte N_t , sowie der aus den in Abbildung 5.4 gezeigten TSC-Spektren bestimmten Fallendichte N_t^{TSC} .

0.98 V für U_{TFL} erhalten. Daraus wurde nach Gleichung 2.23 eine Lochfallendichte von $1.09 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für das unsublimierte Material und $3.77 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für das zweifach sublimierte Material berechnet. Tabelle 5.2.4 fasst die Werte für U_{TFL} und die daraus berechneten Lochfallendichten sowie die aus den TSC-Spektren erhaltenen Lochfallendichten zusammen.

Die aus den TSC-Spektren und den Diodenkennlinien an dem jeweiligen Material ermittelten Lochfallendichten stimmen bis auf einen Faktor zwei überein. Das Verhältnis der Lochfallendichten für das unsublimierte und das zweifach sublimierte Material beträgt 2.89 für die aus den Kennlinien abgeleiteten Fallendichten und 2.31 für die aus den TSC-Spektren erhaltenen Fallendichten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die aus den TSC-Spektren und den Diodenkennlinien erhaltenen Fallendichten sehr gut übereinstimmen.

Zum Vergleich dazu wird die aus den Transistorkennlinien (vergleiche Abbildung 5.1) erhaltene Fallendichte D_{tr} (siehe Tabelle 5.1) in eine Volumenfallendichte D_{tr}^V umgerechnet. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis der energetischen Breite der Verteilung sowie die Ausdehnung der Transportschicht senkrecht zur Isolator-Grenzfläche. Basierend auf den Ergebnissen der TSC-Analyse wird die energetische Breite der Fallenverteilung mit 0.2 eV abgeschätzt. Die genaue Ausdehnung der Transportschicht senkrecht zur Isolator-Grenzfläche ist unbekannt. Zur Abschätzung wird daher die Ausdehnung der Elementarzelle von Pentacen angesetzt. Diese beträgt im Falle der c-Achse 1.6 nm [SC94]. Mit diesen Annahmen ergibt sich für das unsublimierte Pentacen eine Volumenfallendichte

von $1.24 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ und für das zweifach sublimierte von $4.78 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Die Übereinstimmung der aus den Kennlinien der Transistoren abgeleiteten Fallendichten einerseits und den aus den TSC-Spektren und Kennlinien der Dioden gewonnenen Fallendichten andererseits ist nicht zufriedenstellend. Die aus den Gate-Voltage-Swing berechneten Fallendichten liegen um zwei Größenordnungen über den aus den TSC-Spektren und U_{TFL} berechneten. Der Grund für die beobachtete Diskrepanz liegt vermutlich in den unterschiedlichen Devicegeometrien. In den Transistoren erfolgt der Transport im Halbleiter in unmittelbarer Nähe entlang der Grenzfläche zum Isolator. Demgegenüber findet in Dioden ein Transport durch das Volumen des Halbleiters statt. Es ist daher zu vermuten, dass durch die Grenzfläche strukturelle Fallen verursacht werden, welche zusätzlich zu den durch chemische Verunreinigungen verursachten Fallen wirken. Dennoch ist festzustellen, dass der Einfluss der Materialreinheit auf die Transistorkennlinien und die Diodenkennlinien dem gleichen Trend folgt. In beiden Fällen wird eine Abnahme der Fallendichte mit zunehmender Materialreinheit beobachtet.

5.3 Massenspektroskopie von Verunreinigungen

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Fallen liegt in Verunreinigungen durch Fremdmoleküle. Bei der Sublimation wurde eine gelb aussehende Substanz in sehr kleinen Mengen fraktioniert. Nach der erneuten Sublimation wurde die Fraktion nur noch als sehr schwach sichtbarer Niederschlag an der Rohrwandung gefunden. Dieses lässt vermuten, dass diese Fraktion nicht bei der Sublimation durch Zerstörung des Ausgangsmaterials entsteht, sondern bereits als Verunreinigung in dem Ausgangsmaterial vorliegt. Zur Aufklärung ihrer Zusammensetzung wurde diese Fraktion mit der massenspektroskopischen Methode MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*) untersucht. Dabei wird das Material durch Aufheizung mit einem Laserpuls verdampft und gleichzeitig ionisiert. Die so erhaltenen Ionen werden in einem Time-Of-Flight-Massenspektrometer nach dem Verhältnis ihrer Massenzahlen zu Ladung separiert und detektiert. Das erhaltene MALDI-Spektrum ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Darin zeigen sich oberhalb des Molmassenpeaks von Pentacen (277 amu) mehrere Peaks, die um ein ganzzahliges Vielfaches von

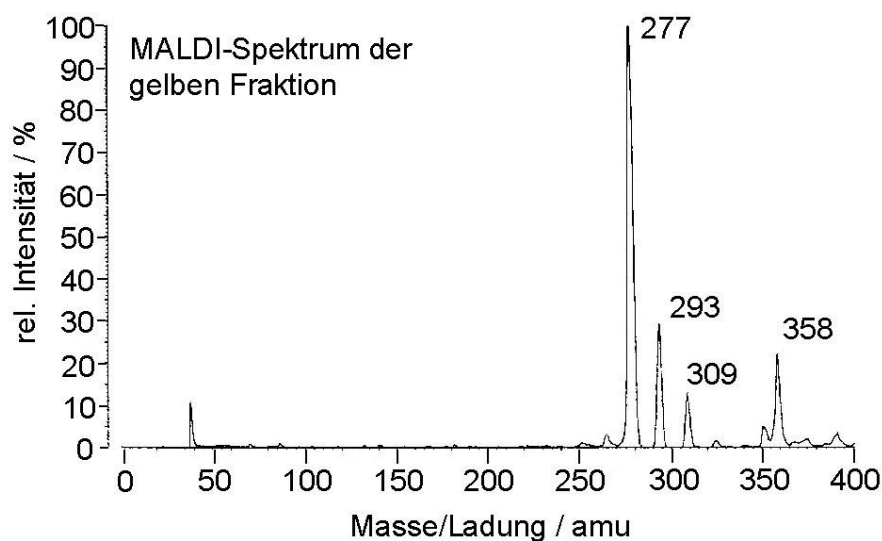


Abbildung 5.6: MALDI-Spektren der in der Sublimation separierten gelben Fraktion. Der Peak bei 277 amu stellt den Molpeak von Pentacen dar. Der Peak bei 39 amu ist auf den Probenhalter zurückzuführen.

16 amu zu höheren Massenzahlen verschoben sind. Dabei handelt es sich vermutlich um Oxidationsprodukte des Pentacens, wie zum Beispiel 6,13-epoxy-6,13-dihydropentacen. Bei dieser Verbindung wird der mittlere Benzolring des Pentacens durch ein Sauerstoffatom unter Bildung einer Epoxygruppe verändert. Bei diesem Molekül handelt es sich um die wahrscheinlichste Verbindung, da die Elektronendichte des Pentacens im mittleren Rings maximal ist [TJS62], so dass hier eine bevorzugte Bindung mit Sauerstoff erwartet werden kann. Bei der um 32 Massenzahlen verschobenen Verbindung handelt es sich vermutlich um die zweifach oxidierte Verbindung Pentacen-6,13-dione. Es ist allerdings festzuhalten daß eine Vielzahl von möglichen Oxidationsprodukten des Pentacens existiert, so dass eine exakte Zuordnung mit dieser Messung alleine nicht möglich ist.

Kapitel 6

Morphologie

6.1 Einleitung

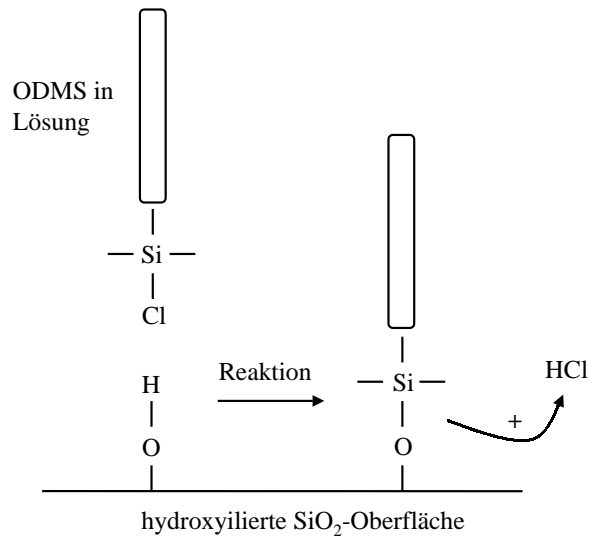
Nachdem in den vorherigen Kapiteln die Rolle der Injektion und der Verunreinigungen des organischen Halbleiters auf den Ladungstransport untersucht und dargestellt wurde, soll in diesem Kapitel auf den Einfluss der Morphologie des organischen Films auf den Ladungstransport in Feldeffekttransistoren eingegangen werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation modelliert.

6.1.1 Materialwahl

Eine etablierte Methode zur Beeinflussung des Filmwachstums von organischen Halbleitern auf SiO_2 ist die Modifikation der Polarität der Oberfläche des Gateisolators. So konnten Gundlach et al. [GNZJ02] eine Erhöhung der Korngröße beim Wachstum von Tetracen auf modifiziertes SiO_2 zeigen. Ein ähnlicher Effekt wurde von Liu et al. [LMN⁺03] beim Wachstum von Perylen auf Gold nachgewiesen.

Eine Oberfläche ist polar, wenn sich auf dieser eine Dipolschicht befindet. Eine solche Dipolschicht kann auf einer gegebenen Oberfläche durch eine geordnete Bedeckung mit polaren Molekülen erreicht werden. Eine übliche und einfache Methode die Polarität einer Oberfläche zu prüfen, ist die Bestimmung des Benetzungsverhaltens. Auf einer vollständig polaren Oberfläche verteilt sich ein Tropfen einer polaren Flüssigkeit, zum

Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Reaktion von ODMS-Molekülen an einer hydroxylierten SiO_2 -Oberfläche.



Beispiel Wasser, gleichmäßig über die gesamte Oberfläche, während sich andererseits eine unpolare Flüssigkeit, zum Beispiel Hexan, zu einzelnen Tropfen zusammenzieht. Als Maß für die Benetzung wird dabei der Kontaktwinkel zwischen der Oberfläche des Tropfens und der Substratoberflächen verwendet. Im Fall von Wasser werden für vollständige polare Oberfläche wird ein Kontaktwinkel von 0° , für eine vollständig unpolare Oberfläche werden Werte von über 90° erreicht [XyLCS95][Sch00][Ulm91].

6.2 Polarität der SiO_2 -Oberfläche

Voraussetzung für die Experimente war eine gezielte Einstellung der Polarität des Substrats. Da auf den eigentlichen Transistorsubstraten sowohl SiO_2 - als auch Goldoberflächen präsent sind, wurde die Präparationsmethode an Substraten entwickelt, die aus einem Siliziumwafer mit oxidierten Oberfläche geschnitten wurden, um eine einheitliche Oberfläche zu gewährleisten. Eine Überprüfung der Polarität der Oberfläche erfolgte durch visuelle Bestimmung des Kontaktwinkels eines H_2O -Tropfens auf der Oberfläche. Die SiO_2 -Oberflächen wiesen direkt nach der Behandlung mit Piranhalösung einen Kontaktwinkel von etwa 30° auf. Nach Iler [Ile70] ist die Oberfläche von SiO_2 bei Raumtemperatur mit Hydroxylgruppen bedeckt, also polar, und müßte somit deutlich kleinere Kontaktwinkel für Wasser aufweisen. Der gemessene Winkel lässt auf das Vorhandensein

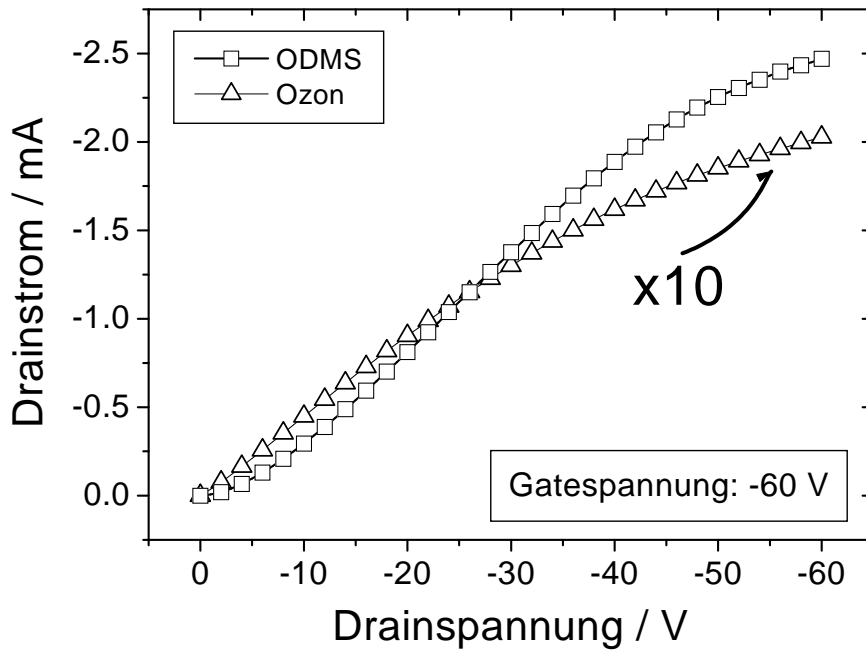
von unpolaren organischen Verunreinigungen auf der Oberfläche schließen. Um die unerwünschten organischen Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Substrate in einem UV-Ozon-Photoreaktor (PR-100, Fa. UVP) einer Ozonatmosphäre ausgesetzt. Die Erzeugung des Ozons erfolgte durch die UV-Bestrahlung des in dem Reaktor befindlichen Luftsauerstoffs. Mit einer solchen Behandlung sollten alle auf der Oberfläche befindlichen organischen Verunreinigungen entfernt werden. Ein nach der UV-Ozon-Behandlung auf die Substratoberfläche applizierter Tropfen H_2O verteilte sich vollständig über das Substrat, was die geforderte Polarität anzeigt. Um eine unpolare Oberfläche zu erhalten, erfolgte im Anschluss an die UV-Ozon-Behandlung eine Behandlung mit Octadecyldimethylchlorosilan ($\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClSi}$, ODMS). Das Substrat wurde dabei in einer Stickstoff befüllten Handschuhbox ($\text{H}_2\text{O} < 1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$)¹ für eine Minute mit einer ODMS-Lösung bedeckt (70 % in Toluol, Fa. ABCR), welche anschließend durch spin-coating (40 s bei 4000 U/min) unter mehrfacher Zugabe von Chloroform entfernt wurde. Eine anschließende Bestimmung des Kontaktwinkels ergab Werte von 90° und größer, was die beabsichtigte Erzeugung einer unpolaren Oberfläche bestätigt. Diese wird erzeugt durch Anlagerung der ODMS-Molekülen an die Hydroxylgruppen durch die Bildung von Silizium-Sauerstoff-Bindungen unter Abspaltung von HCl ². Bei ausreichender Bedeckung kommt es zu einer Ausrichtung der Octadecylketten senkrecht zur Substratoberfläche, was die gewünschte unpolare Oberfläche erzeugt. Eine schematische Repräsentation des Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

6.3 Einfluss der SiO_2 -Polarität auf Perylen-OFETs

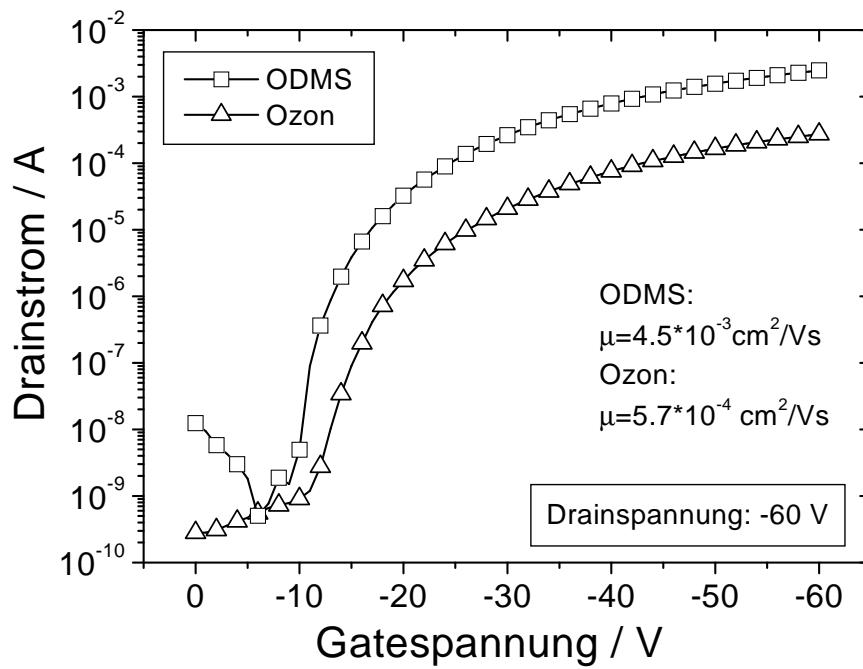
Um den Einfluss einer Substratvorbehandlung zu verstehen, wurden Transistoren auf verschieden behandelten Substraten präpariert. Die auf Ozon-behandelten Substraten

¹Die Präparation in einer inerten Atmosphäre ist notwendig aufgrund der hohen Reaktivität der Cl-Si-Bindung, speziell gegenüber H_2O .

²Eine Verwendung des Standardmaterials Octadecyltrichlorosilan ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$, OTS) wurde nicht in Betracht gezogen, da es hier aufgrund der drei Chloratome neben einer Anlagerung an die Oberfläche zusätzlich zur Vernetzung der Moleküle untereinander kommt. Diese gekoppelten Prozesse sind aber kritisch von dem Wassergehalt in der Lösung und auf dem Substrat abhängig [Ulm91].



(a) Ausgangskennlinie



(b) Transferkennlinie

Abbildung 6.2: Einfluss der Substratvorbehandlung auf die Ausgangskennlinie (a) und die Transferkennlinie (b) von Perylentransistoren. Zu beachten ist die Skalierung mit dem Faktor 10 der Ausgangskennlinie für den Ozon-behandelten Transistor.

präparierten Transistoren zeigen eine Beweglichkeit von $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Behandlung des Substrates mit ODMS vor der Deposition des Perylens resultiert in einem Anstieg der Beweglichkeit von etwa einer Größenordnung auf $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, wie in den Ausgangs- und Transfercharakteristiken in Abbildung 6.2 dargestellt. Man beachte die Skalierung der Ausgangskennlinie mit einem Faktor 10 im Falle des Ozon-behandelten Substrates.

Die deutliche Abweichung vom theoretischen linearen Verlauf bei kleinen Drainspannungen in der Ausgangskennlinie im Falle des ODMS-behandelten Substrates ist auf den in Kapitel 2.1 diskutierten Effekt des Kontaktwiderstandes zurückzuführen. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, liegt das HOMO-Niveau für Perylen mit 5.4 eV unter der Austrittsarbeit von Gold von 5.1, wodurch sich analog zum Tetracen eine Injektionsbarriere für Löcher von 0.3 eV ergibt. Für den Fall des Ozon-behandelten Substrats ist die Ausprägung dieses Effekts reduziert, da der Kontaktwiderstand gegenüber dem angestiegenen Widerstand des eigentlichen Kanals weniger stark ins Gewicht fällt.

Nach Messungen von Karl et al. [Kar85] liegt die Beweglichkeit von Löchern in Peryleneinkristallen bei Raumtemperatur bei etwa $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Untersuchungen von Warta et al. [WSK85] zeigten das Fallen in Perylen nur durch aufwendige Reinigung und sorgfältige Kontrolle des Kristallwachstums vermieden werden können. Frühere Messungen von Sano et al. [SEA75] zeigten die Anwesenheit von Fallen in Peryleneinkristallen mit einer Falltiefe von 0.5 eV. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Reinigung des Material durchgeführt werden konnte, welche zu der in Referenz [WSK85] äquivalent gewesen wäre, wird dieses Resultat als die Tiefe der Fallen in dem hier verwendeten Material angenommen. Eine solche Falle reduziert die Beweglichkeit im Vergleich mit dem Einkristall erheblich und ist vermutlich die Erklärung für die in dieser Arbeit gefundenen generell relativ geringe Beweglichkeiten in Perylen.

Der Unterschied zwischen den Beweglichkeiten für die Ozon- und die ODMS-behandelten Substrate kann dagegen nicht auf Verunreinigungen zurückgeführt werden, da in beiden Fällen der identische organische Halbleiter verwendet wurde. Der Grund liegt wahrscheinlich in einem unterschiedlichen Verhalten im Wachstum des Perylenfilmes. So zeigen die

Schwellspannung und der Gate-Voltage-Swing, anders als die Beweglichkeit, nur eine leichte Änderung auf Grund der Substratvorbehandlung von -19.1 V (Ozon) auf -16.13 V (ODMS) beziehungsweise von 1.83 V/dec (Ozon) auf 1.33 V/dec (ODMS). Der generelle Trend geht jedoch in die erwartete Richtung. Eine Erhöhung der Beweglichkeit sollte immer mit einer Absenkung des Gate-Voltage-Swings durch eine Reduktion von Fallen verbunden sein. Der Grund für die relativ geringe Änderung von S verglichen mit der Änderung von μ könnte darin begründet sein, dass die Einführung der ODMS-Schicht den π -Überlapp zwischen den Molekülorbitalen durch Änderung der Orientierung verändert und somit auch die Beweglichkeit erhöht wird, ohne dass es dadurch zu einer Reduktion von strukturellen Fallen kommt.

Da der Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren sehr nahe an der Grenzfläche zwischen organischem Halbleiter und Isolator stattfindet, ist die wahrscheinlichste Erklärung für den signifikanten Unterschied in der Beweglichkeit der Löcher für die verschiedenen Substratvorbehandlungen eine Änderung des Schichtwachstums in der Nähe der Perylen-SiO₂-Grenzfläche, zum Beispiel auf Grund der Änderung der Orientierung der Perylenmoleküle auf der Substratoberfläche.

6.4 Schichtwachstum an der Grenzfläche

Zur Erklärung des mit Hilfe der elektrischen Kennlinien gefundenen Verhaltens wurden AFM-Untersuchungen zum Wachstum des Perylenfilms in Abhängigkeit von der Substratvorbehandlung durchgeführt. Von Interesse war die Morphologie des Films bei zunehmender Schichtdicke, korreliert mit Messungen des Drainstroms bei konstanter Drain- und Gatespannung in der Vakuumkammer während der Deposition des Perylens. Der Verlauf des Drainstroms mit der Schichtdicke wird im Weiteren als In-Situ-Kennlinie bezeichnet.

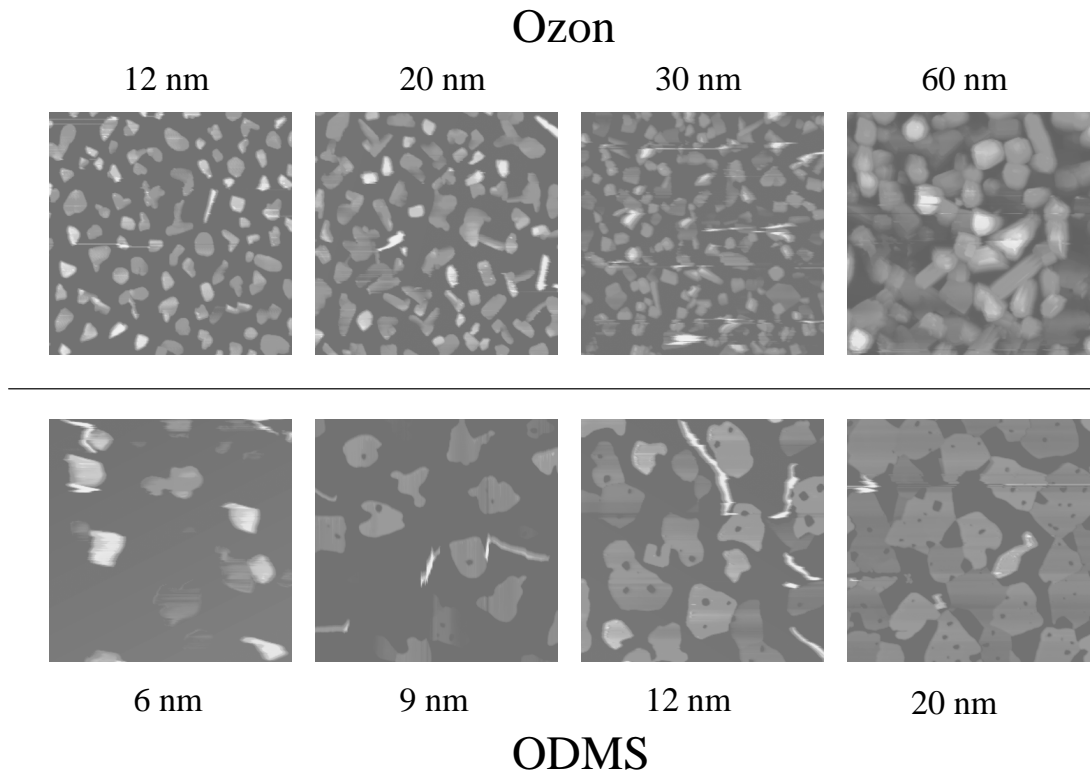


Abbildung 6.3: Topographische AFM-Bilder der Morphologie von Perylenfilmen auf SiO_2 mit zunehmender Schichtdicke (siehe Bildbeschriftungen) in Abhängigkeit von der Substratvorbehandlung. Obere Reihe: Ozon-Behandlung, untere Reihe: ODMS-Behandlung. Skala für alle Bilder: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

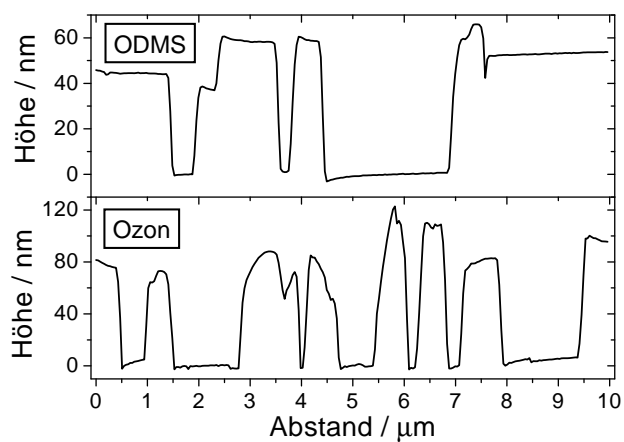


Abbildung 6.4: Typische Höhenprofile von Perylenfilmen in Abhängigkeit von der Substratvorbehandlung für eine Schichtdicke von 20 nm.

6.4.1 Morphologie

Abbildung 6.3 zeigt die topologischen Bilder von auf Ozon- und auf ODMS-behandelten SiO_2 -Substraten abgeschiedenen Perylenfilmen. Typische Höhenprofile zu diesen Bildern sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Auf den ODMS-behandelten Substraten zeigt sich ein Wachstum von flachen Inseln von nahezu identischer Höhe, während auf den Ozon-behandelten Substraten Inseln mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Höhen auftreten. Des Weiteren ist die Form der Inseln deutlich von der Behandlung des Substrates vor der Deposition des Perylen abhängig. Im Falle der ODMS-behandelten Substrate treten nahezu rechteckige Inseln auf, während im Falle der Ozon-behandelten Substrate Inseln mit einer deutlich sphärischen Form und geringerem Durchmesser auftreten. Darüber hinaus ist die Anzahl der gebildeten Inseln im Falle der Ozon-behandelten Substrate deutlich höher als für die ODMS-behandelten Substrate. Ein ähnlicher Effekt wurde auch beim Wachstum von Tetracen auf SiO_2 beobachtet [GNZJ02]. Dadurch kommt es während des Filmwachstums zu einer stärkeren Ausbildung von Korngrenzen zwischen den einzelnen Inseln. Die an Korngrenzen auftretenden strukturellen Defekte werden als Haftstellen für Ladungsträger angesehen [SC94] und reduzieren somit die Beweglichkeit. Kelley und Frisbie [KF01] konnten den Einfluss einer einzelnen Korngrenze auf den Ladungstransport nachweisen.

Ein weiterer Grund für die höhere Beweglichkeit des auf ODMS-behandelten Substraten abgeschiedenen Perylens ist nach Untersuchungen von Liu et al. [LMN⁺03] die Ausrichtung der Moleküle an der Oberfläche. Die Autoren zeigten durch Röntgenstreuungsexperimente an Perylenfilmen auf $\text{Au}(111)$ -Oberflächen, daß die kristalline Phase der Perylenschicht ausschließlich durch α -Perylen gebildet wurde. Desweiteren schlossen sie aus ihren Beobachtungen, dass eine Behandlung des Substrates mit 1-octadecanthiol eine verstärkt zu einer Ausrichtung der c-Achse der Peryleneinheit zelle senkrecht zur Substratoberfläche führt. Die damit verbundene höhere Ordnung in der Schicht würde eine höhere Beweglichkeit erklären. Die Unterschiede im Wachstum des Perylenfilms bei den unterschiedlichen Substratbehandlungen werden verdeutlicht durch die Verteilung der Höhenwerte der AFM-Messungen, dargestellt in Abbildung 6.5. Auf den

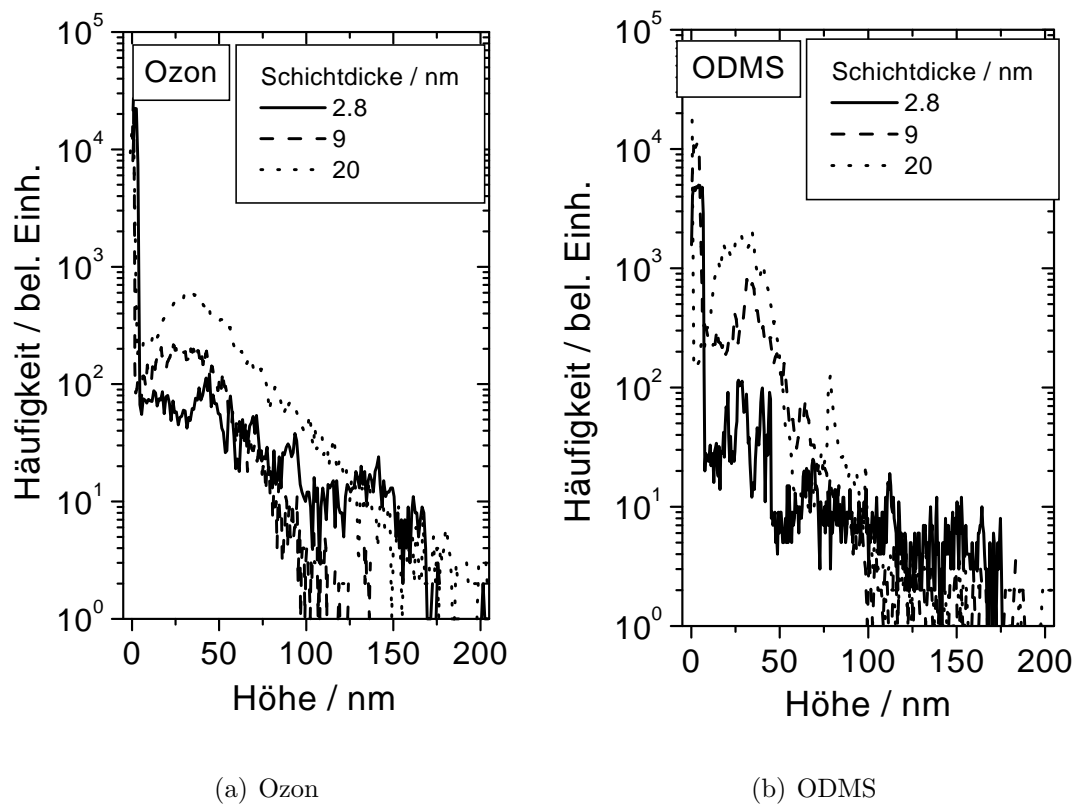
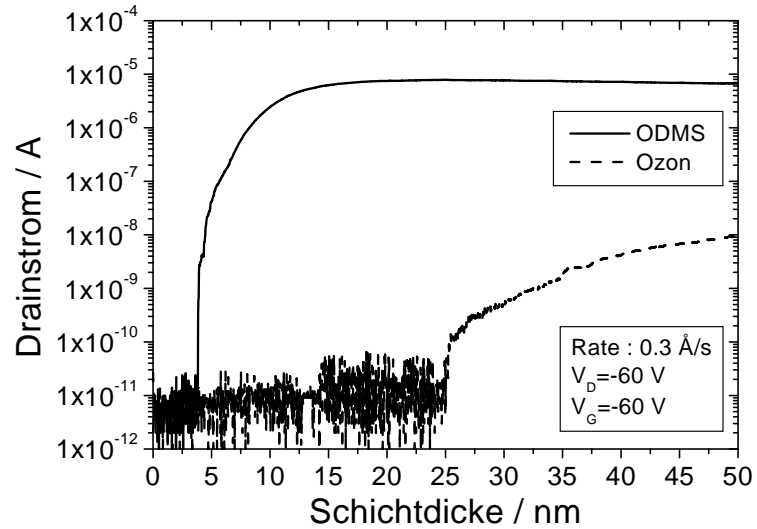


Abbildung 6.5: Verlauf der Verteilung der Höhenwerte von Perylenfilmen mit der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Substratvorbehandlung. (a): ODMS-Behandlung, (b): Ozon-Behandlung

Abbildung 6.6: Verlauf des Drainstroms mit der Schichtdicke gemessen während der Deposition bei konstanter Drain- und Gatespannung. Dargestellt sind der Verlauf für ein ODMS-behandeltes Substrat und ein Ozon-behandeltes Substrat.



Ozon-behandelten Substraten, dargestellt in Abbildung 6.5(a) tritt eine breite Verteilung mit einem unscharfen Maximum bei etwa 40 nm auf. Die Verteilung reicht bis zu Werten von 200 nm. Dieses zeigt das Wachstum von Inseln mit einer großen Varianz in den Höhenwerten an. Zusätzlich zeigt sich eine kontinuierliche Verbreiterung der Verteilung mit zunehmender Schichtdicke. Im Fall der ODMS-behandelten Substrate, dargestellt in Abbildung 6.5(b), liegen die meisten Höhenwerte unterhalb von 80 nm. Der Flächenanteil der Verteilung oberhalb von 80 nm liegt dabei unter 2 %, selbst für eine Schichtdicke von 20 nm. Mit zunehmender Schichtdicke bildet sich ein deutliches Maximum bei 30 nm heraus, was ein Wachstum von flachen Inseln gleicher Höhe anzeigt. Im Fall der ODMS-behandelten Substrate erscheint sich der Hauptteil der Verteilung nicht wesentlich über die oben erwähnten 80 nm zu erstrecken. Im untersuchten Bereich gilt dies unabhängig von der Schichtdicke.

6.4.2 In-Situ-Kennlinien

Der Einfluß der Morphologie auf den elektrischen Transport wurde durch In-Situ-Messungen des Drainstroms bei konstanter Drain- und Gatespannung während der Deposition des Perylens untersucht. Der Drainstrom wurde mit dem HP4155A gemessen. Dieser wur-

de auch zur Erzeugung der Drain- und Gatespannung verwendet. Für beide Spannungen wurde dabei ein Wert von -60 V gewählt. Die Schichtdicke wurde während der Deposition mit dem Schwingquartz verfolgt. Anschließend wurde ex-situ die so gemessene Schichtdicke mit wellenlängenaufgelöster Ellipsometrie kalibriert. Die In-Situ-Messungen wurden für Ozon-behandelte und ODMS-behandelte Transistorsubstrate durchgeführt. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Verlaufs des Drainstroms mit der Schichtdicke sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Der Einfluß der Substratvorbehandlung zeigt sich in zwei deutlichen Unterschieden: Erstens ist der Drainstrom im Falle des ODMS-behandelten Substrats deutlich höher als für das Ozon-behandelte Substrat, im Einklang mit den Ergebnissen des vorangehenden Abschnitts. Zweitens zeigt sich durch die ODMS-Behandlung eine starke Verschiebung des Einsatzes des Drainstroms zu geringeren Schichtdicken. Im Fall des Ozon-behandelten Substrats erfolgt der Einsatz bei einer Schichtdicke von 25 nm, während dieses im Fall der ODMS-behandelten Substrate bereits bei etwa 4 nm eintritt. Dies ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Der erste liegt im bereits diskutierten unterschiedlichen Wachstumsverhalten des Perylenfilms auf den unterschiedlich behandelten Substraten (siehe Abbildung 6.3). Dadurch ist im Falle der ODMS-Behandlung eine stärkere laterale Ausbreitung des Films gegeben, was zu einem Zusammenwachsen des Films bei geringeren Schichtdicken als im Falle der Ozon-behandelten Substrate führt. Es ergeben sich dadurch bei bereits geringeren Bedeckungsgraden erste Strompfade, die den frühen Einsatz des Drainstromes erklären. Der zweite Grund ist komplexer. Auf ihn soll im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen werden.

6.5 Perkolation

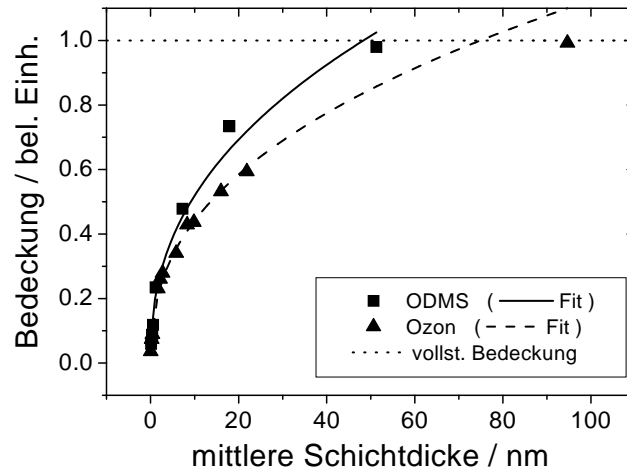
Um die Unterschiede im Wachstumsverhalten zu quantifizieren, wurde die Bedeckung Θ der Substrate bei einer gegebenen Schichtdicke berechnet. Die Berechnung der Bedeckung erfolgte aus der Höhenverteilung der AFM-Messung durch die Berechnung des Anteils aller Höhenwerte oberhalb eines bestimmten Schwellwertes, welcher die unbedeckte Substratoberfläche darstellt. Die zur Bedeckung gehörige mittlere Schichtdicke

$\langle d \rangle$ wurde aus dem Produkt des Mittelwerts der Höhenverteilung mit der Bedeckung erhalten. Dieses entspricht der Gewichtung der mittleren Höhe der Inseln mit dem relativen Anteil ihrer Grundfläche. Somit ist $\langle d \rangle$ die Filmdicke, welche man erhalten würde, wenn das gemessene Filmvolumen gleichmäßig und zusammenhängend über die Oberfläche verteilt wäre. Prinzipiell könnte diese Schichtdicke auch aus der Messung mit dem Schwingquartz erhalten werden. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass diese Messung immer mit Unsicherheiten behaftet ist. Um eine in sich konsistente Abhängigkeit der Schichtdicke und der Bedeckung zu erhalten, wurden daher die Größen $\langle d \rangle$ und Θ aus jeweils einer AFM-Messung bestimmt. Wie aus Abbildung 6.7(a) ersichtlich, kann die Abhängigkeit der beiden Größen voneinander gut durch eine empirische Relation der Form:

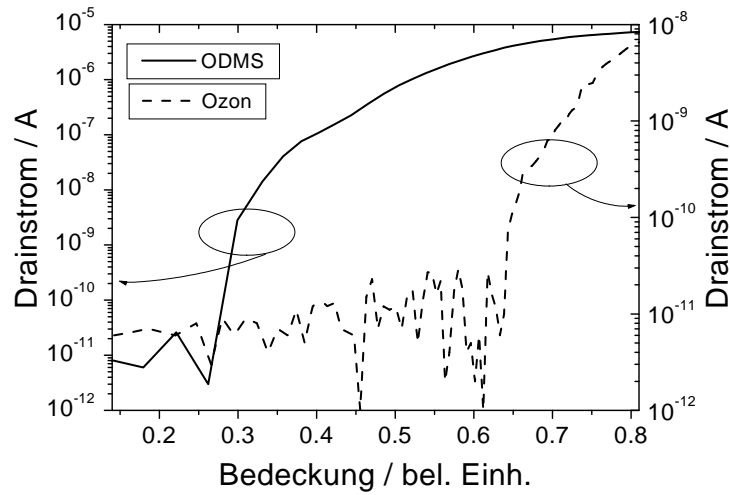
$$\Theta = a \langle d \rangle^b \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Die Parameter a und b wurden durch nichtlineare Regression der Gleichung 6.1 an die Daten aus Abb. 6.7(a) bestimmt. Für sehr hohe Schichtdicken ergibt dieses Modell unphysikalische Werte von größer eins für die Bedeckung bei hohen Schichtdicken. Da hier jedoch der Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der Bedeckung am Punkt des Einsetzen des Drainstromes liegt, kann dieses Modell verwendet werden.

Mit Hilfe dieses Zusammenhanges ist es möglich, den in Abbildung 6.6 gezeigten Verlauf des Drainstroms als Funktion der Bedeckung darzustellen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.7(b) gezeigt. Es ergibt sich nicht nur der im vorigen Abschnitt erwähnte Einsatz des Drainstromes bei einer geringeren Bedeckung, sondern auch ein höherer Drainstrom im Falle der ODMS-behandelten Substrate gegenüber den Ozon-behandelten Substraten bei gleicher Bedeckung. Dieser Effekt wird einem Unterschied in der Perkolation der Ladungsträger durch die unterschiedliche Morphologie der Filme zugeschrieben. Um diese Hypothese zu untermauern wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Monte-Carlo-Simulation des Ladungstransports durchgeführt. Das hierfür aufgestellte Modell, die verwendeten Parameter und die Ergebnisse der damit durchgeführten Simulationen sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Der Quellcode des zur Simulation entwickelten Programms ist in Anhang A aufgeführt.



(a) Bedeckung



(b) Drainstrom

Abbildung 6.7: (a): Die Bedeckung der Substrate bei den verschiedenen Substratvorbehandlungen, berechnet nach dem im Text beschriebenen Verfahren, sowie die Ergebnisse der nichtlinearen Regression von Gleichung 6.1 an den Daten. (b): Darstellung des Drainstroms aus den In-Situ-Experimenten als Funktion der Bedeckung, welche aus den gemessenen Schichtdicken durch Berechnung aus Gleichung 6.1 und den in 6.7(a) gezeigten Ergebnissen erhalten wurde.

6.5.1 Monte-Carlo-Simulation

Die Monte-Carlo-Simulation gliedert sich dabei in zwei Schritte. Zuerst wird das Wachstum des Perylenfilms mit einem einfachen Algorithmus modelliert. Im zweiten Schritt wird dann der Ladungstransport auf den so erhaltenen Modellschichten simuliert. Dabei wird die Simulation auf zwei Dimensionen beschränkt, da der Ladungstransport im realen Bauteil im Wesentlichen in zwei Dimensionen entlang der Grenzfläche zwischen organischem Film und Isolator erfolgt.

Modell des Filmwachstums

Die Beschreibung des Perylenfilms erfolgt durch ein quadratisches Gitter mit $L \times L$ Gitterplätzen. Die Topologie des Gitters ist toroidförmig. Das heißt, dass ein Schritt von einem Gitterplatz am Rand des Gitters zum Gitterplatz am gegenüberliegenden Rand führt. Die Plätze des Gitters können entweder einen besetzten oder einen unbesetzten Zustand annehmen, entsprechend einem bedeckten bzw. unbedeckten Bereich des Substrates. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterplatz besetzt ist, ist äquivalent zur Bedeckung. Die Besetzung der einzelnen Gitterplätze wird nach einer vorgegebenen Bedeckung mit Hilfe von Zufallszahlen bestimmt. Dieser Zustand wird als Modell des Filmwachstums auf Ozon-behandelten Substraten angenommen. Um das Wachstum des Perylenfilms auf ODMS-behandelten Substraten wiederzugeben, wird eine Umbesetzung der mit Molekülen besetzten Gitterplätze zugelassen. Dabei findet eine gegebene Anzahl von Umbesetzungen von zufällig ausgewählten besetzten Gitterplätzen zu ebenfalls zufällig ausgewählten unbesetzten Gitterplätzen in der Nachbarschaft des Startplatzes statt. Dieser Algorithmus modelliert die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle auf dem Substrat. Um die Bildung von möglichst isotropen Clustern von besetzten Gitterplätzen zu erzielen, ähnlich der für Perylen gefundenen Inselnformen (vergl. Abbildung 6.3), wird für die Auswahl der Zielplätze die Moore-Nachbarschaft gewählt. Um die Bindung der Moleküle untereinander zu simulieren und eine Dissoziation der Cluster zu verhindern, werden nur solche Gitterplätze als Ziel ausgewählt, deren Zahl der nächsten Nachbarn größer oder gleich der Zahl der nächsten Nachbarn des Startplatzes ist. Als

Nachbarschaft wird hier die von-Neumann-Nachbarschaft gewählt.

Abbildung 6.8 zeigt den Einfluss der Umbesetzung auf einige ausgewählte Gitter bei verschiedenen Besetzungen. Wie beabsichtigt ist die laterale Verteilung der besetzten Gitterplätze vor der Umverteilung ähnlich der Morphologie des Perylenfilms auf Ozon-behandelten Substraten mit kleinen, disparaten Inseln. Nach der Umverteilung ist die laterale Verteilung der besetzten Gitterplätze signifikant verändert. Es zeigen sich große, zusammenhängende Bereiche, ähnlich den großen Inseln, die experimentell für das Wachstum des Perylens auf ODMS-behandelten Substraten gefunden wurden. Im rechten Bild in der oberen Reihe der Abbildung 6.8 sind zwei Perkulationspfade zu erkennen, die den linken und den rechten Rand der betrachteten Fläche miteinander verbinden. Für eine höhere Anzahl von Umbesetzungen ändert sich die Morphologie der Cluster qualitativ nicht mehr.

Modell des Ladungstransports

Der zweite Teil der Simulation betrifft den Ladungstransport. Hier sei angemerkt, dass ein besetzter Gitterplatz im Folgenden für einen mit einem Molekül besetzten Gitterplatz steht. Der Ladungstransport wurde dann in folgender Weise umgesetzt: Ein zufällig ausgewählter besetzter Gitterplatz an einer Seite des Gitters (x-Koordinate gleich null) wird als mit einem Ladungsträger besetzt angesehen. Diese Ladung wird dann auf einen ebenfalls besetzten Gitterplatz in der von Neumann-Nachbarschaft transferiert, dessen x-Koordinate größer ist als die des Startplatzes. Dieser Transfer simuliert den Einfluss des elektrischen Feldes. Wenn ein solcher Gitterplatz nicht vorhanden ist, wird ein Transfer zu besetzten Gitterplätzen mit gleicher x-Koordinate durchgeführt, den Startplatz eingeschlossen. Existieren mehrere Möglichkeiten, wird der Zielplatz mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus allen möglichen ausgewählt. Dies erlaubt eine Diffusion senkrecht zum elektrischen Feld. Ein Transfer zu Plätzen mit kleinerer x-Koordinate wird auf Grund der Richtung des elektrischen Feldes nicht berücksichtigt. Ein neuer Transfer wird durch-

²Unter der Moore-Nachbarschaft versteht man alle acht angrenzenden Gitterplätze. Unter der von Neumann-Nachbarschaft versteht man die vier Gitterplätze welche in Richtung der Koordinatenachsen angrenzen.

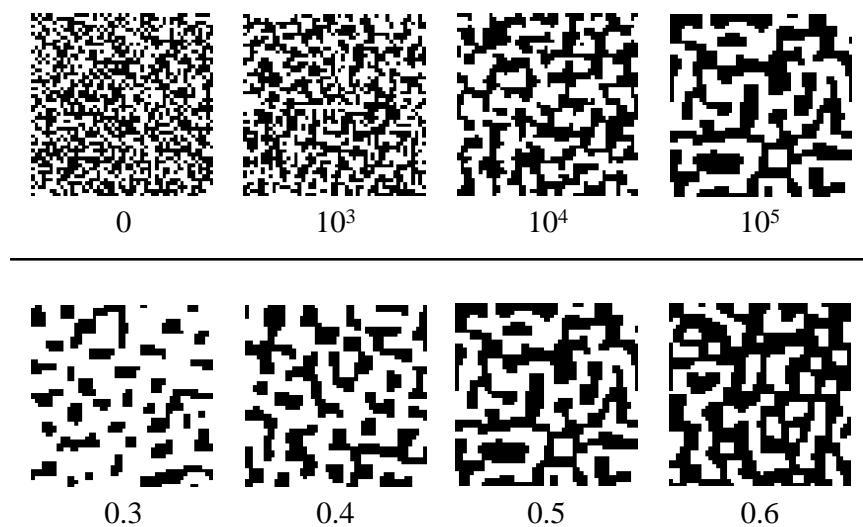


Abbildung 6.8: Obere Reihe: Umbesetzung der besetzten Gitterplätze (schwarze Punkte) mit ansteigender Zahl von Umbesetzungen (Angabe unter dem jeweiligen Bild). Die Bedeckung wurde zu 0.5 gewählt, die Größe des Gitters beträgt 50×50 . Untere Reihe: Laterale Verteilung der besetzten Gitterplätze nach der Umbesetzung (10^5 Umbesetzungen) für verschiedene Besetzungen (Angabe unter dem jeweiligen Bild). Die Größe des Gitters beträgt wiederum 50×50 .

geführt, bis der Ladungsträger einen besetzten Gitterplatz mit der x-Koordinate $L - 1$ erreicht und somit das Gitter durchlaufen hat, oder eine maximale Anzahl von Transfers durchgeführt hat. Die maximale Anzahl von Transfers ist idealerweise unendlich groß. Für die hier vorgestellte Simulation wurde Wert auf L^2 festgelegt. Somit hat jeder Ladungsträger im Mittel L Versuche um einen Schritt in Richtung größere x-Koordinate zu vollziehen. Eine ausreichende Statistik wurde durch eine N_L -fache Wiederholung dieses Laufes auf jeweils N_G verschiedenen Gittern erreicht, so dass insgesamt $N_0 = N_G N_L$ Läufe für eine gegebene Bedeckung durchgeführt wurden. Um die Ergebnisse zu quantifizieren, wurde eine relative Leitfähigkeit σ definiert durch:

$$\sigma = \frac{N_E \left\langle \frac{1}{t_E} \right\rangle}{\frac{N_0}{L-1}} \quad (6.2)$$

Dabei ist N_E die Anzahl der Ladungen, die das Gitter durchlaufen haben, und $\langle 1/t_E \rangle$ das harmonische Mittel der dazu benötigten Transfers. Wenn keine Ladung das Gitter durchquert, ergibt sich aus dieser Definition $\sigma = 0$. Für eine vollständige Bedeckung durchqueren alle Ladungsträger das Gitter mit der minimalen Anzahl von Transfers $L-1$. Dann ist $N_E = N_0$ sowie $\langle 1/t_E \rangle = 1/(L-1)$ und es ergibt sich $\sigma = 1$. Die oben beschriebene Simulation wurde durchgeführt auf einem Gitter mit $L = 256$ und jeweils 10^6 Umbesetzungen. Weitere Parameter waren $N_G = 10$ und $N_L = 10^3$. Als Ergebnis wurde die Abhängigkeit der relativen Leitfähigkeit σ nach Gleichung 6.2 von der Bedeckung erhalten. Die Kurven sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Für vollständige Bedeckungen wurde, wie erwartet, ein Wert von eins für beide Fälle erhalten. Für Bedeckungen unterhalb von 0.5 wurden keine von Null verschiedenen Werte erhalten. Es kommt also nicht zur Ausbildung von Strompfaden, die das Gitter überspannen. Es ist zu vermuten, dass die Geometrie des verwendeten Gitters den Grund dafür darstellt. Nach Erkenntnissen aus der Perkolationstheorie [SA95] existiert auf einem zweidimensionalen quadratischen Gitter kein Strompfad für Bedeckungen unterhalb von 0.5. Der interessanteste Aspekt dieser Ergebnisse ist jedoch die Tatsache, dass die relative Leitfähigkeit des Gitters nach der Umbesetzung deutlich höher ist als vorher. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Teile des Strompfades, die nicht zum eigentlichen durchgehenden Pfad beitragen, also Sackgassen darstellen, durch die Umbesetzung näher zum eigentlichen

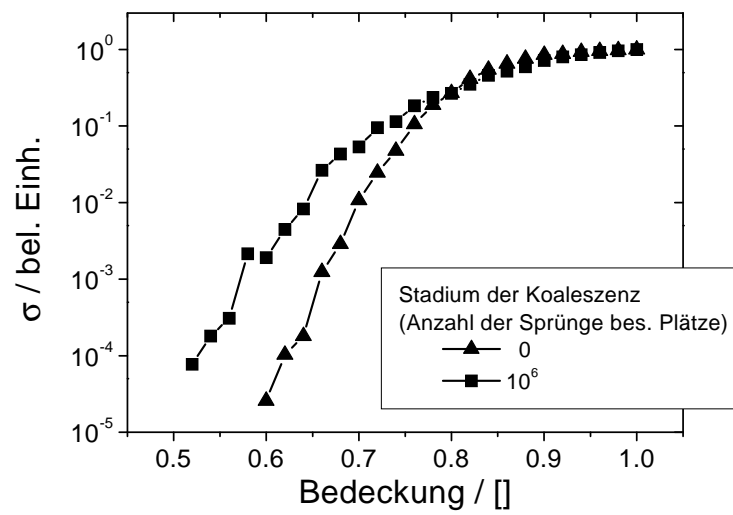


Abbildung 6.9: Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation bezüglich des Einflusses der Umbesetzung der besetzten Gitterpunkte auf die relative Leitfähigkeit als Funktion der Bedeckung.

Strompfad heranrücken und somit die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass eine Ladung auf diesem Strompfad das Gitter durchqueren kann. Dies erklärt den im Experiment beobachteten höheren Strom im Falle der ODMS-behandelten Substrate gegenüber den Ozon-behandelten bei gleicher Bedeckung.

Es ist weiterhin festzustellen, dass die Perkolation erst bei höheren Bedeckungen auftritt als experimentell festgestellt (vergl. Abb. 6.7(b)). Der Grund dafür ist vermutlich durch die Geometrie des im Modell verwendeten Gitters und die damit verbundene Schwelle für das Einsetzen der Perkolation bedingt. Im realen Film liegt keine solche starre Geometrie vor, daher ist eine völlige Übereinstimmung der theoretisch und der experimentell festgestellten Perkolationsschwelle auch nicht zu erwarten. Des Weiteren wurde der Transport nur in zwei Dimensionen modelliert. Eine Erweiterung des Modells auf drei Dimensionen würde der endlichen Dicke der Transportzone Rechnung tragen. Es ist zu erwarten, dass in einem dahingehend modifizierten Modell die Perkolationsschwelle bei Bedeckungen unterhalb von 0.5 liegt [SA95].

Kapitel 7

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Ladungstransportes und dessen Optimierung in organischen Feldeffekttransistoren. Als organische Halbleiter wurden die etablierten Materialien Pentacen und Perylen gewählt. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei erstens auf den Einfluss der Injektion von Ladungsträgern aus den Source- und Drainkontakten in den organischen Halbleiter auf die Kennlinien und zweitens auf die durch chemische Verunreinigungen sowie strukturelle Defekte hervorgerufenen Haftstellen im organischen Halbleiter und deren Auswirkungen auf den Transport der Ladungsträger.

Die Untersuchungen zur Injektion von Ladungsträgern aus den Source- und Drainkontakten in die Akkumulationszone zeigten, dass eine Injektionsbarriere zwischen dem Sourcekontakt und dem organischen Halbleiter zu Abweichungen des Verlaufs der Ausgangskennlinie im Bereich kleiner Drainspannungen führen. Wie am Beispiel von Tetracentrastoren gezeigt wurde, können diese Abweichungen durch Einführung eines drainspannungsabhängigen Kontaktwiderstands beschrieben werden. Dieser Kontaktwiderstand modelliert die elektronische Wirkung einer feldabhängigen Schottkybarriere. Die Kennlinien von Pentacentrastoren, die auf Substraten prozessiert wurden, welche keiner weiteren Behandlung im Anschluß an die Photolithographie unterzogen wurden, konnten durch dieses Modell beschrieben werden. Die gefundene Injektionsbarriere wurde auf Grund von XPS-Messungen auf kohlenstoffhaltige Adsorbate auf den Goldkontakten zurückgeführt. Bei diese Adsorbaten handelt es sich wahrscheinlich um Reste des

Photoresists. Durch eine Behandlung mit Piranhalösung konnten diese Reste vollständig entfernt werden. Die so gereinigten Substrate zeigten die erwartete lineare Abhängigkeit der Ausgangskennlinie im Bereich kleiner Drainspannungen für Pentacentransistoren.

Zur Bestimmung des Einflusses von chemischen Verunreinigungen auf den Ladungstransport wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig das Haftstellenspektrum von aufgedampften Pentacenfilmen mit Hilfe der Methode der thermisch stimulierten Ströme untersucht. Die Messungen ergaben, dass sich das Haftstellenspektrum aus zwei Anteilen zusammensetzt. Ein Anteil besteht aus flachen Löcherfallen, deren Bande im TSC-Spektrum ein Maximum bei 80 K aufweist. Mit der Methode des Initial-Rise konnte gezeigt werden, dass die energetische Lage dieser Löcherfallen unter 0.12 eV liegt. Der zweite Anteil des Haftstellenspektrums wird von Elektronenfallen gebildet. Diese treten im TSC-Spektrum als sehr breites Signal auf, welches bei Temperaturen oberhalb von 130 K beginnt und sich bis 230 K erstreckt. Auf Grund dieses Verlaufs war eine Bestimmung der energetischen Lage der Elektronenfallen mit der Methode des Initial-Rise nicht möglich. Aus der Lage im Spektrum kann aber geschlossen werden, dass diese energetisch tiefer liegen als die Löcherfallen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der Löcherfallen durch eine Sublimation des Materials erzielt werden kann. Diese Verringerung geht einher mit einer Erhöhung der Feldeffektbeweglichkeit. Wie weiterhin gezeigt werden konnte, hat eine solche Behandlung jedoch keinen Einfluss auf die energetische Verteilung der Elektronenfallen. Untersuchungen der bei der Sublimation aus dem Material entfernten Verunreinigungen mit Hilfe der Massenspektroskopie (MALDI) lassen den Schluß zu, dass diese Verunreinigungen aus ein- oder mehrfach oxidierten Pentacenmolekülen bestehen. Auf Grund der räumlichen Verteilung der Elektronen im Pentacenmolekül wird vermutet, dass es sich bei den gefundenen Verunreinigungen um Epoxy-Verbindungen von Pentacen handelt.

Der Zusammenhang zwischen der Morphologie und strukturellen Haftstellen und dem Ladungstransport wurde am Beispiel von Perylen untersucht. Hierzu wurde das Filmwachstum durch gezielte Einstellung der Polarität der Isolatoroberfläche beeinflusst. Messungen der Morphologie des Perylenfilms mit AFM zeigten ein Inselwachstum. Eine

Hydrophobisierung der SiO_2 -Oberfläche durch eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Behandlung mit Octadecyldimethylchlorosilan ergab eine Erhöhung der Beweglichkeit von Löchern in Perylentransistoren um eine Größenordnung gegenüber Perlyentransistoren welche auf Substrate mit einer hydrophilisierten SiO_2 -Oberfläche prozessiert wurden. Diese Erhöhung wird auf eine Verringerung der strukturellen Haftstellen durch eine Verringerung von Korngrenzen zurückgeführt, da für die Perylenfilme welche auf den hydrophobisierten Substraten aufgewachsen wurde eine Vergrößerung der Korndurchmesser gegenüber den auf ozonisierten Substraten aufgewachsenen Filmen gefunden wurde. Des Weiteren konnte ein Einfluss der Perkolation von Ladungsträgern mit Hilfe von In-Situ Experimenten gezeigt werden. In diesen Versuchen wurde der Verlauf des Drainstroms in Abhängigkeit von der Schichtdicke während der Deposition des Perylens für Substrate mit verschiedener Polarität der SiO_2 -Oberfläche untersucht. Im Fall der hydrophoben SiO_2 -Oberflächen trat der Einsatz des Drainstroms bei kleineren Bedeckungen auf als im Fall der hydrophilen SiO_2 -Oberflächen. Dieser Effekt wird durch eine Änderung der Perkolation der Ladungsträger durch Körner aufgrund der Änderung des Korndurchmessers erklärt. Diese Hypothese wurde durch ein Monte-Carlo-Modell des Ladungstransport, welches die unterschiedlichen Wachstumsarten berücksichtigte, unterstützt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass für den Ladungstransport in Feldeffekttransistoren basierend auf organischen Halbleitern alle drei untersuchten Faktoren bestimmend sind. Zunächst ist es wichtig, Injektionsbarrieren zwischen dem Sourcekontakt und dem organischen Halbleiter zu vermeiden. Dazu ist es erforderlich, die Materialien hinsichtlich einer geringen Energiedifferenz zwischen der Austrittsarbeit der Kontakte und dem Transportniveau des organischen Halbleiters auszuwählen. Ebenso notwendig ist es, Verunreinigungen der Kontakte zu vermeiden. Hinsichtlich von chemischen Verunreinigungen des organischen Halbleiters wurde für das hier vorgestellte Material Pentacen festgestellt, dass es möglich ist, die durch Verunreinigungen verursachten Haftstellen mit Hilfe einer Sublimation des Pentacens zu reduzieren. Nach Optimierung der Injektion und der Reinheitsgrades ist abschließend der Einfluß der Morphologie zu beachten. Die Morphologie beeinflusst den Ladungstransport durch zwei verschiedene Mechanismen.

Auf Grund von Korngrenzen kommt es zur Bildung struktureller Fallen, welche die Beweglichkeit herabsetzen. Die Dichte der Korngrenzen kann durch eine geeignete Modifikation der Isolatorgrenzfläche verringert werden. Dadurch wird die Beweglichkeit erhöht. Des Weiteren beeinflußt die Morphologie den Einsatz der Perkolation der Ladungsträger während des Schichtwachstums.

Literaturverzeichnis

- [Bar90] BARR, T.L.: *The nature of the relative bondage chemistry in zeolites: an XPS study*. J. Phys. Chem., 10:760, 1990.
- [BB48] BADEEN, J. und W.H. BRATTAIN: *The Transistor, A Semi-Conductor Triode*. Phys. Rev., 74(2):230, 1948.
- [BJF88] BURROUGHES, J.H., C.A. JONES und R.H. FRIEND: *New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors*. Nature, 335(6152):137, 1988.
- [BS93] BRIGGS, D. und M.P. SEAH: *Practical Surface Analysis*, Band 1. Wiley, 2. Auflage, 1993.
- [CCB01] CORNIL, J., J. PH. CALBERT und J. L. BREDAS: *Electronic Structure of the Pentacene Single Crystal: Relation to Transport Properties*. J. Am. Chem. Soc., 123(6):1250–1251, 2001.
- [CM97] CHEN, R. und S. MCKEEVER: *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific, 1997.
- [CRC81] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, 1981.
- [DMH⁺98] DRURY, C.J., C.M.J. MUTSAERS, C.M. HART, M. MATTERS und D.M. DELEEuw: *Low-cost all-polymer integrated circuits*. Appl. Phys. Lett., 73(1):108–110, 1998.

- [EKN83] EBISAWA, F., T. KUROKAWA und S. NARA: *Electrical Properties of Polyacetylene-Polysiloxane Interface*. J. of Appl. Phys., 54(6):3255–3259, 1983.
- [FUFC02] FIX, W., A. ULLMANN, J. FICKER und W. CLEMENS: *Fast polymer integrated circuits*. Appl. Phys. Lett., 81(9):1735–1737, 2002.
- [GGdL00] GELINCK, G.H., T.C.T. GEUNS und D.M. DE LEEUW: *High-performance all-polymer integrated circuits*. Appl. Phys. Lett., 77(10):1487–1489, 2000.
- [GHPF90] GARNIER, F., G. HOROWITZ, X. PENG und D. FICHO: *An all-organic soft thin film transistor with very high carrier mobility*. Adv. Mater., 2(12):592–594, 1990.
- [GLJ01] GUNDLACH, D.J., L. J. LI und T.N. JACKSON: *Pentacene TFT with improved linear region characteristics using chemically modified source and drain electrodes*. IEEE El. Dev. Lett., 22(12):571–573, 2001.
- [GNZJ02] GUNDLACH, D. J., J. A. NICHOLS, L. ZHOU und T. N. JACKSON: *Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated naphthalene*. Appl. Phys. Lett., 80(16):2925–2927, 2002.
- [Hee01] HEEGER, A.J.: *Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation*. Angewandte Chemie, 113:2660–2682, 2001.
- [Hep03] HEPP, ALINE: *Light emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film*. Phys. Rev. Lett., 91(15):Art. No. 157406, 2003.
- [HGY⁺96] HOROWITZ, G., F. GARNIER, A. YASSAR, R. HAJLAOUI und F. KOUKI: *Field-Effect Transistor Made with a Sexithiophene Single Crystal*. Adv. Mater., 8(1):52–54, 1996.
- [Ile70] ILER, P. K.: *The chemistry of silica*. Wiley, New York, 1970.

- [KA60] KANG, D. und M.M. ATALLA: *Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices*. In: *IRE Solid State Device Research Conference*, Pittsburgh, 1960. Carnegie Institute of Technology.
- [Kar85] KARL, N.: *Organic Semiconductors*. In: ROTH, WALTHER A. (Herausgeber): *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Band 17i. Springer, Berlin, 1985.
- [Kat99] KATAYAMA, M.: *TFT-LCD technology*. Thin Solid Films, 341:140–147, 1999.
- [KF01] KELLEY, T.W. und C.D. FRISBIE: *Gate Voltage Dependent Resistance of a Single Organic Grain Boundary*. J. Phys. Chem. B, 105:4538–4540, 2001.
- [KH81] KAO, K. und W. HWANG: *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press, 1981.
- [KKM⁺99] KARL, N., K.-H. KRAFT, J. MARKTANNER, M. MÜNCH, F. SCHATZ, R. STEHLE und H.-M. UHDE: *Fast electronic transport in organic molecular solids?* J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4):2318–2328, 1999.
- [LM70] LAMPERT, M.A. und P. MARK: *Current Injection in Solids*. Academic Press, New York, 1970.
- [LMN⁺03] LIU, X., S.H. MOHAMED, J.M. NGURUIYA, M. WUTTIG und T. MICHAELY: *Modifying the growth of organic thin films by a self-assembled monolayer*. J. Appl. Phys., 93(8):4852, 2003.
- [McK85] MCKEEVER, S.W.S.: *Thermoluminescence in Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [MGS⁺87] MADRU, M., G. GUILAUD, M. AL SADOUN, M. MAITROT, C. CLARISSE, M. LE CONTELLEC, J.-J. ANDRÉ und J. SIMON: *The first field effect transistor based on an intrinsic molecular semiconductor*. Chem. Phys., 142(1,2):103–105, 1987.

- [MSSB95] MOULDER, J.F., W.F. STICKLE, P.E. SOBOL und K.D. BOMBEN: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Physical Electronics Division, 1995.
- [NGD⁺75] NEFEDOV, V.I., D. GATI, P.F. DZHURINSKII, N.P. SERGUSHIN und Y. V. SALYN: *Simple and coordination compounds: An X-Ray photoelectron spectroscopy study of certain oxides*. Russ. J. Inorg. Chem., 20:2307–2314, 1975.
- [NK76] NEUDECK, G. W. und MALHOTRA A. K.: *An amorphous silicon thin film transistor: theory and experiment*. Sol.-St. Electr., 19:721–729, 1976.
- [PS82] POPE, M. und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals*. Oxford Press, 1982.
- [RT98] RUETTEN, S. A. und J. K. THOMAS: *Fluorescence and Triplet Quantum Yields of Arenes on Surfaces*. J. Phys. Chem. B, 102:598, 1998.
- [SA95] STAUFFER, D. und A. AHARONY: *Introduction to percolation theory*. VCH, 1995.
- [Sam98] SAMESHIMA, T.: *Status of Si thin film transistors*. J. Non-Cryst. Sol., 227-230:1196–1201, 1998.
- [SC94] SILINSH, E.A. und V. CAPEK: *Organic molecular crystals*. American Institute of Physics, 1994.
- [Sch00] SCHREIBER, F.: *Structure and growth of self-assembled monolayers*. Progress in surface science, 65(7-8):151–256, 2000.
- [SEA75] SANO, M., F. EGUSA und H. AKAMATSU: *Thermally Stimulated Currents in Perylene Crystals*. B. Chem. Soc. Jpn., 48(1):343, 1975.
- [SF01] SESHADRI, K. und C.D. FRISBIE: *Potentiometry of an operating semiconductor field-effect transistor*. Appl. Phys. Lett., 78(7):993–995, 2001.

- [SS02] STREET, R. A. und A. SALLEO: *Contact effects in polymer transistors*. Appl. Phys. Lett., 81(15):2887–2889, 2002.
- [SSvS02] STEIGER, J., R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Energetic trap distribution in organic semiconductors*. Synth. Met., 129(1):1–7, 2002.
- [Ste01] STEIGER, JÜRGEN: *Ladungstransport in organischen Halbleitern*. Ph.D. thesis, Darmstadt University of Technology, 2001.
- [STF98] SIRRINGHAUS, H., N. TESSLER und R.H. FRIEND: *Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers*. Science, 280(5370):1741–1744, 1998.
- [Str98] STREET, R.A.: *Large area electronics: Applications and requirements*. Phys. Stat. Sol. (a), 166:695, 1998.
- [Sze81] SZE, S.M.: *Physics of semiconductor devices*. Wiley, 1981.
- [TJS62] THAXTON, G.D., R.C. JARNAGIN und M. SILVER: *Band structure and transport of holes and electrons in homologs of anthracene*. J. Phys. Chem., 66:2461–2465, 1962.
- [Ulm91] ULMAN, ABRAHAM: *An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, London, 1991.
- [vMSSvS02] MALM, N. VON, J. STEIGER, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Trap engineering in organic hole transport materials*. J. Appl. Phys., 89(10):5559–5563, 2002.
- [WSK85] WARTA, W., R. STEHLE und N. KARL: *Ultrapure, High Mobility Organic Photoconductors*. Appl. Phys. A, 36:163, 1985.
- [XyLCS95] XIAO, X.-D., G. Y. LIU, D. H. CHARYCH und M. SALMERON: *Preparation, Structure and Mechanical Stability of Alkylsilane Monolayers on Mica*. Langmuir, 11:1600–1604, 1995.

Anhang A

Programmlisting

Verwendete Abkürzungen:

GP : Gitterplatz

LT : Ladungsträger

```
/* ----- Konstanten ----- */

#define MAXGRID 256      /* Gitterlänge */
#define MAXGRID2 65536  /* Anzahl Gitterplätze (GP) */
#define MOLJUMPS 0      /* */
#define nnMJ 8          /* 8: Moore | 4: von Neumann */
#define PMAX 1          /* Maximale Bedeckung */
#define PMIN 0.5        /* Minimale Bedeckung */
#define DELTAP 0.02     /* Schrittweite Bedeckung */
#define NGRIDS 10       /* Anzahl Gitter */
#define NCARR 1000      /* Anzahl LAdungsträger (LT)*/
#define TMAX 65536      /* Maximale Sprungzahl für LT */

/* ----- Standardbibliotheken ----- */

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <math.h>

/* ----- Globale Variablen ----- */

char grid[MAXGRID2]; /* Gitter */
long int occ[MAXGRID2]; /* Koord. der bes. Gitterplätze */

long offset[8];      /* Koord. der nächsten Nachbarn */

/* ----- Unterrouinen ----- */

void swap(long i, long j) /* Vertauschen zweier GP */
```

```

{
    char d;

    d=grid[i];
    grid[i]=grid[j];
    grid[j]=d;
}

long constr(long pos)      /* Einschränkung der Koord.*/
{
    if (pos>=MAXGRID2) pos-=MAXGRID2;
    if (pos<0) pos+=MAXGRID2;
    return pos;
}

int NumBonds(long pos)    /* Anzahl nächster Nachbarn? */
{
    int i,j;

    j=0;
    for (i=0;i<4;i++)
        if (grid[constr(pos+offset[i])]==1) j++;
    return j;
}

void moljump(long ind)    /* Transfer besetzter GP */
{
    int i,n,nb;
    long pos,nnpos,jpos[nmMJ],newpos;

    pos=occ[ind];
    grid[pos]=0;
    nb=NumBonds(pos);
    n=0;
    for (i=0;i<nmMJ;i++)
    {
        nnpos=constr(pos+offset[i]);
        if ((NumBonds(nnpos)>=nb)&&(grid[nnpos]==0))
        {
            jpos[n]=nnpos;
            n++;
        }
    }
    grid[pos]=1;
    if (n>0)
        if (n>1)
        {
            newpos=jpos[n*rand()/(RAND.MAX+1)];
            occ[ind]=newpos;
            swap(pos,newpos);
        }
        else
        {

```

```

        newpos=jpos [0];
        occ [ind]=newpos;
        swap (pos , newpos );
    }
}

/* ----- Hauptprogramm ----- */

main ()
{
    long int i , j , k;          /* allg. Laufindizes */
    long int x;                  /* x-Koord. LT */
    long int t;                  /* Zeitindex */
    long int carrpos;            /* Koord. LT */
    long int ndp, updp, ddp, diffpos [3]; /* Zwischenspeicher */
    long int NMol;               /* Anzahl bes. GP */
    double p;                    /* Bedeckung */

    offset [0]=1;                /* rel. Koord. der nächsten Nachbarn */
    offset [1]=MAXGRID;
    offset [2]=-1;
    offset [3]=-MAXGRID;
    offset [4]=-MAXGRID+1;
    offset [5]=MAXGRID+1;
    offset [6]=MAXGRID-1;
    offset [7]=-MAXGRID-1;

    for (p=PMAX; p>=PMIN; p-=DELTAP) /* Schleife Bedeckung */
    {
        for (k=0; k<NGRIDS; k++) /* Schleife Gitter */
        {
            NMol=0;
            for (i=0; i<MAXGRID2; i++) grid [i]=0; /* Gitter löschen */
            for (i=0; i<MAXGRID2; i++) /* Gitter entspr. p besetzen */
            {
                grid [i]=(rand () < (RANDMAX*p)) ? 1:0;
                if ((grid [i]==1)&&(germ (i)==0))
                {
                    occ [NMol]=i; /* Dabei Koord. der bes. GP merken */
                    NMol++;
                }
            }
            for (i=0; i<MOLJUMPS; i++) /* Koaleszenz durchführen */
                moljump ((long) NMol*rand () / (RANDMAX+1));
            j=0;
            for (i=0; i<MAXGRID; i++) /* Mind. ein StartGP
                sicherstellen */
                if (grid [i*MAXGRID]==1) j++;
            if (j==0)
                for (i=0; i<MAXGRID; i++)
                    grid [i*MAXGRID]=(rand () < (RANDMAX*p)) ? 1:0;
            for (i=0; i<NCARR; i++) /* Schleife LT */

```

```

{
  carrpos=MAXGRID*((long) MAXGRID*rand()/(RANDMAX+1));
  while (grid[carrpos]==0) carrpos=MAXGRID*((long) MAXGRID*rand
    ()/(RANDMAX+1));
  x=0;t=0;
  while ((t<TMAX)&&(x<(MAXGRID-1))) /* Lauf eines LTs */
  {
    if (grid[carrpos+1]==1) /* Wenn GP(x+1) bes. => Transfer */
    {
      x++;
      carrpos++;
    }
    else /* Sonst Diffusion bei gleicher x-Koord. */
    {
      ndp=1;
      diffpos[0]=carrpos;
      ddp=constr(carrpos+offset[1]);
      if (grid[ddp]==1)
      {
        diffpos[ndp]=ddp;
        ndp++;
      }
      upd=constr(carrpos+offset[3]);
      if (grid[upd]==1)
      {
        diffpos[ndp]=upd;
        ndp++;
      }
      carrpos=diffpos[ndp*rand()/(RANDMAX+1)];
    }
    t++; /* Erhöhe Zeitindex */
  }
  if (t<TMAX) /* Wenn LT Gitter durchlaufen => Zeit
    ausgeben */
  {
    printf("%.3f\t%d\n",p,t);
  }
}
}
}
}
}

```


Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht entstanden ohne die Hilfe vieler Mitwirkender. An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bedanken bei:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz von Seggern für Vertrauen, offene Diskussionen, ständige Unterstützung sowie unendlich viel Geduld.

Prof. Dr. H. Ortner für die Zweitbegutachtung meiner Arbeit.

Dr. Roland Schmechel dafür, dass er nicht nur alles wußte, sondern es auch noch erklären konnte.

Holger Heil dafür, dass er bei aller Hektik nie die Ruhe verlor.

Jürgen Steiger für Filme und Pläne.

Norwin von Malm, der mich lehrte, dass Chemie und Physik doch viel gemeinsam haben.

Meinen Bürokollegen Marcus Ahles und Arne Fleißner, die mich an die hohe Literatur des Mittelalters heranführten.

Den gegenwärtigen und ehemaligen Gruppenmitgliedern Aline Hepp, Jörg Zimmermann, Frederick Neumann, Michael Schlapp und Robert Kolb dafür, dass sie über meine Witze gelacht haben.

Bernd Stoll, Sabine Hesse und den Mitarbeitern der Werkstatt, allen voran dem Leiter Herrn Kortzer, die immer wieder das Unmögliche möglich gemacht haben.

Sandra Pflug für die Bücher, die sie noch schreiben wird.

Meinen Eltern. Für alles. Und noch viel mehr.

Lebenslauf

Name: Torsten Finnberg

Geburtsdatum: 16.05.71

Geburtsort: Hamburg

Schulbildung:

Juni 1990 Abitur in Hamburg

Wehrdienst:

Juni 1991 Ende des Grundwehrdienstes im 6. Fernmeldebattailion

Studium:

April 1997 Abschluß des Physikstudiums an der Unversität Hamburg

Sebt. 1998 Diplom am Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg mit dem Thema „Photoelektronenspektroskopie an InAs(100)-Oberflächen un Nb/InAs(100)-Kontakte“

Promotion:

Sommer 2004 Promotion im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt zum Thema „Elektronischer Transport in organischen Halbleiter“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst wurde.

Ich habe keinen vorhergehenden Promotionsversuch unternommen.

Torsten Finnberg

25. Juni 2004